

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE
UND
IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG
DES FESTEN
STICKSTOFFTRICHLORIDS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

JÜRGEN SCHÖNER

aus Hamburg

1972

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE
UND
IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG
DES FESTEN
STICKSTOFFTRICHLORIDS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

JÜRGEN SCHÖNER

aus Hamburg



1. Gutachter: Professor Dr. J. Jander
2. Gutachter: Professor Dr. H. Hartl

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion: 1.12.72

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander und Herrn Professor Dr. H. Hartl durchgeführt.

Herrn Professor Dr. J. Jander danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und für die Unterstützung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. H. Hartl für die zahlreichen anregenden Diskussionen und für seine stetige große Hilfsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Außerdem danke ich auch Herrn Dr. P. Luger und Herrn Dr. R. Minkwitz für ihre hilfreichen Beiträge zu einigen Problemen dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	S.
1. Einleitung	1
2. Vorbereitende Arbeiten zur Strukturuntersuchung von Stickstofftrichlorid	2
2.1. Darstellung	2
2.2. Handhabung des Stickstofftrichlorids	2
2.3. Bestimmung einiger physikalischer Eigenschaften	4
2.4. Züchtung von Einkristallen	6
3. Die Ermittlung der Kristallstruktur von NCl_3	9
3.1. Kristalldaten	9
3.2. Die Ermittlung der Reflexintensitäten	10
3.3. Kurzer Überblick über die Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse	14
3.4. Methoden zur Bestimmung der Atomkoordinaten	16
3.4.1. Allgemeine Untersuchung des Filmmaterials	16
3.4.2. Die Pattersonsynthese und deren Lösungsmöglichkeiten	18
3.4.3. Direkte Methoden	23
3.5. Die Entwicklung des Strukturmodells	25
3.6. Die Kristallstruktur des Stickstofftrichlorids	30
3.6.1. Beschreibung der Struktur	30
3.6.2. Die thermische Bewegung der N- und Cl-Atome	38
3.7. Diskussion	39
3.7.1. Diskussion der intramolekularen Abstände und Winkel	39
3.7.2. Diskussion der Kristallstruktur des NCl_3 im Vergleich mit verwandten Verbindungen	41
4. IR-spektroskopische Untersuchungen an festem NCl_3	50
4.1. IR-Banden des NCl_3 , gelöst in n-Hexan	50
4.2. IR-Messungen	50
4.2.1. Meßzelle und Durchführung der Messungen	50
4.2.2. Meßbedingungen	54
4.2.3. Abbildung der wesentlichsten Spektren	55
4.3. Diskussion der IR-Spektren	58
4.3.1. Allgemeine Beschreibung der Spektren	58
4.3.2. Diskussion der einzelnen Banden	62
5. Zusammenfassung	63
6. Tabelle der FO- und FC-Werte	64
7. Literaturverzeichnis	67

1. Einleitung

Zu dem Zeitpunkt, an dem die hier vorliegende Arbeit begonnen wurde, waren gerade einige wesentliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Stickstoffhalogenide zu einem gewissen Abschluß gekommen. Neben einigen anderen Verbindungen stand vor allem Stickstoff trichlorid im Mittelpunkt des Interesses. Die Frage, ob dieses nun, wie Goubeau (1) vermutet hatte, planar gebaut ist oder aber einen pyramidalen Aufbau mit der Molekelsymmetrie C_{3v} besitzt, war gerade erst durch andere Autoren (2), (2a), (3) mit Hilfe von IR- und Ramanmessungen an NCl_3 in Lösung untersucht und zu Gunsten des letzteren Vorschlages entschieden worden. Auch Bürgi, Stedman und Bartell (4), die an gasförmigem NCl_3 Elektronenbeugung durchführten, kamen zu dem gleichen Schluß.

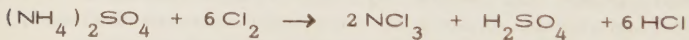
Ziel dieser Arbeit war es, Einkristalle von festem Stickstofftrichlorid zu züchten, um daran eine Röntgenstrukturuntersuchung auszuführen. Es sollte dadurch geklärt werden, ob und inwieweit sich beim Übergang vom gasförmigen und flüssigen zum festen Aggregatzustand die Bindungsverhältnisse ändern. Hinzu kommt die Frage, ob im Kristallgitter eventuell $Cl \dots N - Cl$ - Kontakte zwischen den verschiedenen Molekülen auftreten. In den bisher durchgeführten Normalkoordinatenanalysen wurden immer mehr oder weniger empirische $N-Cl$ -Abstände und $Cl-N-Cl$ -Winkel eingesetzt. Diese Werte sollten durch diese Arbeit überprüft werden. Da die Klärung dieser Fragen und die Deutung des Reflexmaterials zunächst auf Schwierigkeiten gestoßen war, wurden zusätzlich zur Röntgenstrukturuntersuchung Tieftemperatur-IR-Aufnahmen von reinem, festem Stickstofftrichlorid angefertigt, damit grundsätzlich die Frage geklärt werden konnte, ob auch im festen Zustand Einheiten von pyramidal gebauten NCl_3 -Molekülen vorliegen. Eine Meßreihe bei verschiedenen Temperaturen sollte Auskunft geben, inwieweit sich die Lage der IR-Banden in Abhängigkeit von der Temperatur ändert ($-30^\circ C$ bis $-185^\circ C$). Auch das Problem der Haltbarkeit von reinem Stickstofftrichlorid wurde miteinbezogen und eine eventuelle Verschiebung oder Abschwächung der Bandenintensitäten von verschieden lange gelagertem Stickstofftrichlorid untersucht.

2. Vorbereitende Arbeiten zur Strukturuntersuchung an Stickstofftrichlorid

2.1. Darstellung

Zur Darstellung des bei Zimmertemperatur flüssigen Stickstofftrichlorids werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten angegeben (5), (6). Für alle Messungen wurde hier jedoch nach einem Verfahren gearbeitet, das von W. A. Noyes (7) veröffentlicht und hier in etwas modifizierter Form durchgeführt wurde. In der Apparatur, wie sie schematisch in Abb. 1 gezeigt wird, werden die beiden Waschflaschen II und III (zur besseren Durchmischung nimmt man Frittenwaschflaschen) mit ca. 2m Ammoniumsulfatlösung gefüllt, I bleibt leer, und IV enthält konz. Schwefelsäure. An diese Waschflaschen schließen sich ein U-Rohr mit Calciumchlorid, ein Trockenturm mit Magnesiumperchlorat, das Abscheidungsgefäß und ein weiterer Trockenturm mit Calciumchlorid an.

Vor Beginn der Darstellung wird die ganze Apparatur mit Stickstoff gespült und das Abscheidungsgefäß mit Hilfe einer Bunsenbrennerflamme fächelnd erwärmt, um den größten Teil des Wasserdampfes von den Gefäßwänden zu verdrängen. Anschließend wird dem Stickstoff langsam Chlor im Verhältnis Stickstoff zu Chlor etwa 10:1 zugemischt. Das Chlor setzt sich in den Waschflaschen II und III mit dem Ammoniumsulfat nach folgender Gleichung um:



Das entstehende Stickstofftrichlorid wird nun durch den gleichzeitig durchgeleiteten Stickstoffstrom aus der Ammoniumsulfatlösung ausgetrieben, getrocknet und im Abscheidungsrohr am Kühlfinger, der mit Trockeneis gekühlt wird, als gelbe Flüssigkeit abgeschieden. Der letzte Trockenturm mit Calciumchlorid soll die Rückdiffusion von Wasserdampf vom Ende der Apparatur her verhindern.

2.2. Handhabung des Stickstofftrichlorids

Beim Arbeiten mit Stickstofftrichlorid sind auf jeden Fall einige Sicherheitsvorkehrungen unumgänglich. Ganz allgemein muß betont werden, daß sich Stickstofftrichlorid in höchstem Maße unberechenbar verhält. Es explodiert sofort und äußerst heftig beim Erwärmen und bei Berührung mit Gummi, Picein oder anderen organischen Stoffen. Weiterhin wird es, wenn auch nicht so heftig, von grellem Licht und Wasser zersetzt. Bei Anwendung von Druck (wenn sich z.B. zwischen Kern und Hülse eines Schliffes Spuren von NCl_3 befinden) reagiert Stickstofftrichlorid unterschiedlich, jedoch ist auf jeden Fall Vorsicht geboten. Es muß eindringlich darauf hingewiesen werden, daß beim

Hantieren mit NCl_3 ein Schutzschild und ein Gesichtsschutz unumgänglich sind. Physiologisch gesehen hat NCl_3 außerdem die unangenehme Eigenschaft, beim längeren Einatmen des Dampfes die Schleimhäute zu reizen und Kopfschmerzen zu verursachen, die in ihrer Wirkung oft tagelang unvermindert anhalten.

Was die Beständigkeit und Haltbarkeit von NCl_3 anbelangt, so kann man es in der Kühltruhe bei -30°C tage- und sogar einige Wochen lang ohne große Zersetzung aufbewahren (siehe Abschnitt 5).

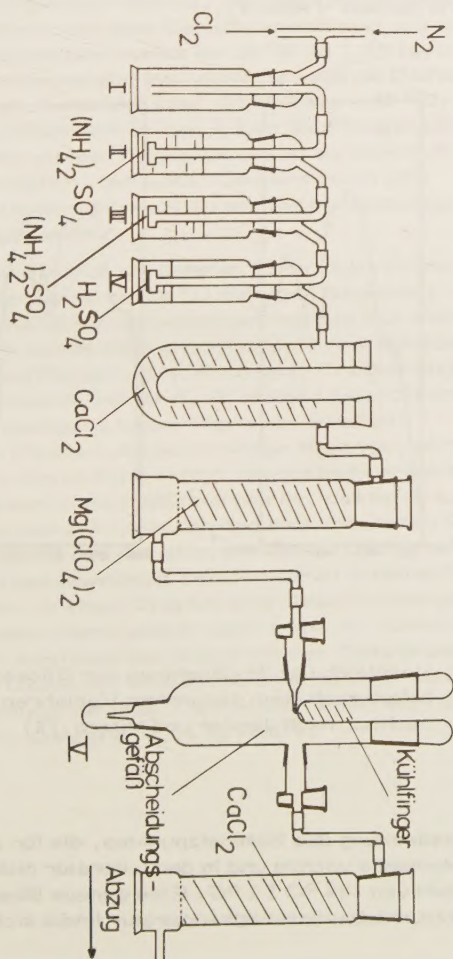


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von NCl_3

2.3. Bestimmung einiger physikalischer Eigenschaften

Eine Verhältnisanalyse des nach diesem Verfahren hergestellten Stickstofftrichlorid wurde schon früher durchgeführt (8) und ergab ziemlich genau den Wert N: Cl wie 1:3.

Zur weiteren Kontrolle des dargestellten Produkts wurden einige Tropfen davon in n-Hexan gelöst, in eine Polyäthylenküvette gefüllt und am Spektrographen Beckman IR 10 vermessen. Die aufgenommenen Spektren wurden verglichen mit Aufnahmen von Jander und Mitarbeitern (2), die unter gleichen Bedingungen hergestellt worden waren. Der Vergleich zeigt, daß es sich einwandfrei um Stickstofftrichlorid handelt (Abb.2).

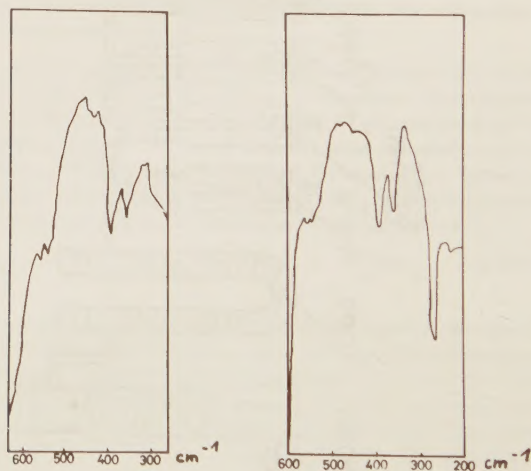


Abb. 2 Vergleich der IR-Spektren von Stickstofftrichlorid
links: nach oben genanntem Verfahren hergestellt
rechts: nach Jander und Mitarb. (2)

Eine Bestimmung des Schmelzpunktes, die für die spätere Züchtung der Einkristalle wichtig und in der Literatur nicht zu finden ist, ergab einen Wert von $-84^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Eine genaue Beschreibung der Schmelzpunktsbestimmungsapparatur findet sich in (8).

Ebensowenig wie für den Schmelzpunkt findet man in der Literatur eine zuverlässige Angabe über die Dichte des Stickstofftrichlorids, vor allen Dingen bei tiefen Temperaturen. Deshalb war es notwendig, eine Dichtebestimmung durchzuführen, um bei der Röntgenstrukturanalyse eine genaue Angabe über die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle machen zu können. Zu diesem Zweck wurde zuerst die Dichte bei Zimmertemperatur ermittelt. Ein Pyknometer mit genau einem Milliliter Inhalt wurde mit Stickstofftrichlorid gefüllt und gewogen. Das Volumen eines dabei nicht zu verhindernden Gasbläs- chens im Pyknometer (NCl_3 hat einen ziemlich hohen Dampfdruck) wurde abgeschätzt, indem das Pyknometer ein zweites Mal mit Wasser ebensoweit gefüllt und gewogen wurde. Aus dem durch die letzte Messung erhaltenen Volumen und dem Gewicht erhielt man das spezifische Gewicht des Stickstofftrichlorids bei 20°C zu $1,59 \text{ (g/cm}^3\text{)}$. Genauso wie bei Zimmertemperatur interessierte auch die Dichte bei tieferen Temperaturen, besonders bei -120°C bis -130°C , denn in diesem Temperaturbereich sollten später die Röntgenaufnahmen gemacht werden. Bei diesen Temperaturen ist es aber nicht mehr so ohne weiteres möglich, das spez. Gewicht durch eine Volumen- und eine Gewichtsbestimmung zu ermitteln. Deshalb wurde folgendes Verfahren angewandt:

Eine graduierte Meßpipette wurde am unteren Ende zugeschmolzen und geeicht. In die Pipette wurde bei 20°C flüssiges Stickstofftrichlorid eingefüllt, dann wurde sie verschlossen und das Volumen abgelesen. Diese Pipette wurde dann anschließend in verschiedene Kühlbäder (Wasser, Eis/Wasser, Eis/Kochsalz, Trockeneis/Azeton, Methanol/fl. Stickstoff, reiner fl. Stickstoff) getaucht und das neue Volumen nach genügend langer Wartezeit ermittelt. Anschließend wurde die Pipette nun jeweils einige Male vom wärmeren Kühlbad ins kältere gebracht und umgekehrt, wobei beim erstarrten Stickstofftrichlorid sorgsam darauf geachtet wurde, daß keine Luftbläschen eingeschlossen wurden. Aus den dadurch erhaltenen Volumina, dem Volumen bei 20°C und der oben ermittelten Dichte bei 20°C ließen sich nun die den jeweiligen Temperaturen entsprechenden Dichtewerte erhalten. In einer Graphik sind diese Dichten gegen die entsprechenden Temperaturen aufgetragen (Abb. 3). Unter der Annahme eines linearen Anstiegs der Dichte mit der Temperatur und eines Sprungs der Dichte am Schmelzpunkt erhält man aus dieser graphischen Darstellung für jede Temperatur einen Wert für die Dichte. Für -130°C beträgt er $2,05 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

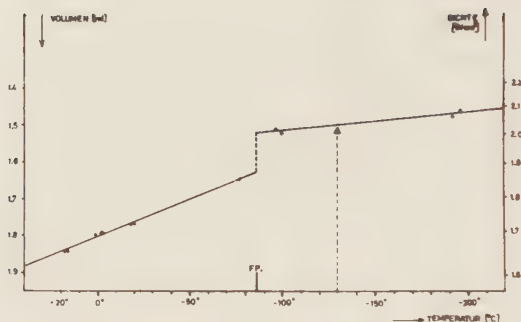


Abb. 3 Abhängigkeit der Dichte des Stickstofftrichlorids von der Temperatur

Um jeden Zweifel an der Dichtebestimmung auszuschließen, wurde anschließend an die Volumenmessung noch eine Analyse durchgeführt. Das Stickstofftrichlorid wurde in eine Vorlage aus Methanol und SO_2 -Wasser gebracht, und die anfänglich gelbe Lösung leicht erwärmt. Die nach dem Abdampfen der Hauptmenge an Methanol und SO_2 -Wasser durchgeführte potentiometrische Chloridbestimmung bestätigte innerhalb der Fehlergrenzen die obigen Werte für das spez. Gewicht. Ebenso verhielt sich der Gehalt an Stickstoff, der durch eine Analyse nach Kjeldahl bestimmt wurde.

2.4. Züchtung von Einkristallen

Ein Problem dieser Arbeit war die Darstellung brauchbarer Einkristalle. Da diese auf Grund des Schmelzpunktes nur bei Temperaturen unterhalb -86°C haltbar sind, wären eine Herstellung von Einkristallen außerhalb der Röntgenkamera und der anschließende Einbau in die Kamera sehr schwierig durchzuführen gewesen. Es wurde daher vorgezogen, die Kristalle direkt in der verwendeten STOE-Kamera, die mit einem käuflichen Tieftemperaturzusatzgerät der gleichen Firma ausgerüstet war, zu erzeugen. Das flüssige Stickstofftrichlorid wurde bei Zimmertemperatur in normale Markröhrchen aus Lindemannglas eingefüllt (8) (Durchmesser 0,3 mm), das gefüllte Röhrchen in die Kamera gebracht und justiert. Der Goniometerkopf mit dem Markröhrchen wurde von einem mit Polyäthylenfolie bespannten Metallrahmen umgeben, um die Feuchtigkeit der Atmosphäre fernzuhalten. In der so vorbereiteten Kamera konnten nun die gewünschten Einkristalle nach dem Zonenschmelzverfahren hergestellt werden. Ein dünner Heizdraht (Widerstand 23 Ohm/m, Länge 20cm, angelegte Spannung ca. 5-8 V), dessen Ende U-förmig umgebogen war, wurde durch einen seitlichen Schlitz der den Kristall umgebenden Hülle um

das bis auf -130°C gekühlte Markröhrchen mit festem Stickstofftrichlorid geschoben (s. Abb. 4).

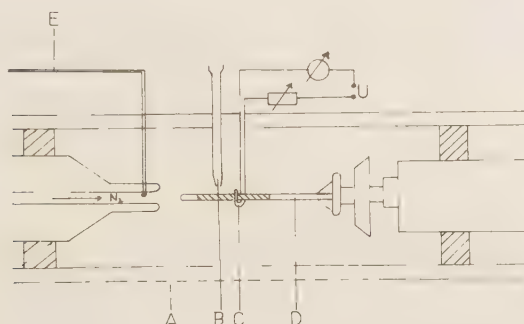


Abb. 4 Querschnitt und Aufbau der Kamera zur Züchtung von Einkristallen

- A Polyäthylenfolie
- B Kollimator
- C Heizdrahtschlinge
- D Markröhrchen mit Stickstofftrichlorid
- E Thermoelement

Durch die angelegte Spannung und die durch sie entwickelte Wärme taute das Stickstofftrichlorid in einem verhältnismäßig kleinen Bereich um den Heizdraht auf (Länge der zusammenhängenden NCl_3 -Säule im Markröhrchen: ca. 15-20 mm; aufgetauter Bereich: ca. 2-3 mm). Diese schmale Zone wurde unter gleichzeitiger Drehung des Markröhrchens langsam von dessen Spitze (Anfangspunkt der Kristallzüchtung) aus zum Goniometerkopf hin verschoben; diese Verschiebung wurde durch eine Bewegung des Goniometerkopfes in der Längsrichtung erreicht. Das feste Stickstofftrichlorid schmolz dabei an der Frontseite des Heizdrahtes dauernd auf und kristallisierte an der Rückseite der Schmelzzone, die zwischen Heizdraht und Kühlapparatur lag, wieder aus. Nachdem die Schmelzzone jeweils um 10 - 15 mm verschoben worden war, wurde der Heizstrom anschließend zurückgeregelt, das Markröhrchen auf die ursprüngliche Position zurückgebracht und langsam wieder mit dem

Auftauen wie oben begonnen. Dieser Vorgang wurde 15 - 20 mal wiederholt, wobei aber der neuerliche Auftaupunkt jeweils ein kleines Stück weiter in Richtung des Endpunktes (näher zum Goniometerkopf hin) verschoben wurde. Die Erfahrung zeigte, daß durch dieses Verschieben des Anfangspunktes leichter ein einheitlicher Einkristall erhalten werden konnte. Eine Erklärung ist vielleicht darin zu suchen, daß durch das Verschieben aus der anfangs vorhandenen Vielzahl von Kristallbruchstücken und Keimen jedesmal einige aussortiert werden. Als Keime für größere Kristallindividuen wirken dann nur jeweils solche Bruchstücke, die schon im zurückliegenden Durchgang am stärksten gewachsen und dem neu gewählten Anfangspunkt am nächsten sind.

Die Größe und Qualität des durch dieses Verfahren erhaltenen Einkristalls hing von der Anzahl der Auftauversuche ab. Im allgemeinen erschien der Einkristall durchscheinend und klar und ließ sich im Mikroskop deutlich von den rechts und links davon liegenden, milchig-trüben und feinkristallinen Bereichen des Stickstofftrichlorids unterscheiden. Mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen konnte nun die Kristallorientierung überprüft und im geeigneten Fall die Justierung begonnen werden.

Wie schon bei früheren Aufnahmen festgestellt worden war, konnte bei den in großer Zahl durchgeführten Kristallisationsversuchen keine einheitliche Wachstumsrichtung festgestellt werden, d.h. der Kristall hatte von Fall zu Fall eine verschiedene Orientierung. Das bedeutete, daß oft erst nach wochenlangem Kristallisieren ein annehmbarer Kristall, sowohl was die Qualität als auch was die Wachstumsrichtung anbelangt, erhalten werden konnte.

3. Die Ermittlung der Kristallstruktur von NCl_3

3.1. Kristalldaten

Aus Röntgenaufnahmen eines Stickstofftrichlorideinkristalls von allerdings geringerer Qualität ergab sich, daß NCl_3 im rhombischen Kristallsystem kristallisiert und eine Elementarzelle besitzt, deren Abmessungen

$$\begin{aligned} a &= 9,13 \text{ \AA} \\ b &= 16,38 \text{ \AA} \\ c &= 7,53 \text{ \AA} \end{aligned}$$

betragen.

Unter Benutzung von sog. Volumeninkrementen, die W. Biltz (9) einzelnen Atomen, Ionen- und Molekülfragmenten zuordnet (in diesem Falle wurde sowohl für Stickstoff als auch für Chlor die Ionenladung null angenommen) konnte zunächst eine ungefähre Bestimmung der Anzahl der Formeleinheiten NCl_3 in der Elementarzelle durchgeführt werden. Eine genauere Festlegung des Elementarzelleninhaltes war nun dadurch möglich geworden, daß, wie auf S. 5 erwähnt, ein Dichtewert bei -130°C experimentell bestimmt werden konnte; dies war die Temperatur, bei der die Röntgenaufnahmen hergestellt wurden. Die Anzahl der Formeleinheiten erhält man nach der Gleichung

$$N = \frac{d \cdot V}{M \cdot m_H} = 5,62 \cdot d$$

d = Dichte

V = Volumen der Elementarzelle

M = Molekulargewicht

N = Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

m_H = Masse des Wasserstoffatoms = $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Bei einer Dichte von $2,05 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ergibt sich die Anzahl der Formeleinheiten zu $N = 12$. Der berechnete Wert von $11,5$ muß auf 12 aufgerundet werden. Der Grund für diese Ungenauigkeit liegt in der Art der Dichtebestimmung. Trotz sorgfältigen und langsamen Abkühlens können beim Einfrieren in der verhältnismäßig engen Pipette winzige Hohlräume entstehen, die dann einen etwas zu kleinen Dichtewert liefern.

Eine Entscheidung über die Raumgruppe des Stickstofftrichlorids war bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, da durch die schlechte Qualität des Filmmaterials noch keine eindeutige Aussage über die auftretenden Auslöschungen möglich war.

3.2. Die Ermittlung der Reflexintensitäten

Die für die Röntgenaufnahmen verwendeten Einkristalle von NCl_3 hatten auf Grund ihrer besonderen Darstellungsweise die Form eines Zylinders mit dem Radius des Markröhrchens $r = 0,3 \text{ mm}$ und einer Länge von ca. $2\text{--}3 \text{ mm}$. Die günstige Form der Einkristalle war für die angewandte Absorptionskorrektur recht wichtig.

Mit diesen Kristallen wurden einmal nicht integrierte "equi-inclination"-Weißbergaufnahmen (STOE-Weißbergkamera, $\text{Cu K}\alpha$ Strahlung, Filtermaterial: Nickel) der nullten bis einschließlich der zweiten Schichtlinie angefertigt (Drehachse war die c -Achse). In einem weiteren, diesmal integrierten Aufnahmesatz wurde der Kristall in einer anderen Lage durchstrahlt (Drehachse 102), wobei die nullte bis einschließlich fünfte Schichtlinie erhalten wurde. Später, nachdem die Arbeit an der Strukturaufklärung in eine Sackgasse geraten war, weil auf Grund des vorhandenen Datenmaterials keine eindeutige Zuordnung der Raumgruppe möglich war, wurde noch ein dritter Datensatz angefertigt. Alle Aufnahmen wurden in einem Temperaturbereich von -120 bis -130°C durchgeführt. Bei diesen Aufnahmen hatte der Kristall die gleiche Lage zum Röntgenstrahl wie beim ersten Aufnahmesatz, aber die Qualität besonders der integrierten Aufnahmen der 0., 2. und 4. Schichtlinie war weitaus besser, so daß im Wesentlichen diese Intensitäten zur Strukturaufklärung herangezogen wurden. Nur in Zweifelsfällen wurden Reflexe der anderen Datensätze zum Vergleich herangezogen, oder diejenigen Reflexe, die im dritten Datensatz nicht zu finden waren, aus den anderen Sätzen ergänzt. Im Allgemeinen zeigte sich, daß trotz der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen die Intensitäten und damit die F_{rel} -Werte gut übereinstimmten.

Damit möglichst viele Reflexe in einem für die Intensitätsmessung günstigen Schwärzungsbereich vorliegen, wurden die Aufnahmen jeweils mit einer Dreierpackung an Filmen gemacht (multiple film technique), so daß die stärksten Reflexe mindestens auf dem am schwächsten belichteten Film in einem günstigen Schwärzungsbereich lagen. Exponiert wurde bei 25 mA Röhrenstrom und 25 kV Anregungsspannung. Als Filmmaterial wurde Röntgenfilm Agfa Sino verwendet und die einzelnen Filme wurden unter standardisierten Bedingungen entwickelt.

Neben diesen Weißbergaufnahmen wurde auch versucht, Precessionaufnahmen anzufertigen. Diese konnten aber auf Grund der weitaus schwierigeren Abschirmung der Feuchtigkeit aus der Atmosphäre nicht so lange belichtet werden (Vereisung der Markröhrchen). Die Belichtungszeit konnte aber durch die Verwendung eines Polaroidzusatzgerätes (Polaroid Corporation, Cambridge, USA) auf 30 bis 45 Minuten gesenkt werden. Dieses Zusatzgerät wurde auf einem besonderen Halter anstelle der normalen Filmkassette in eine STOE-Precessionkamera eingebaut. Die starke Vereisung wurde zusätzlich auch noch dadurch verringert, daß eine besondere Düse zum Kühlen des Kristalls konstruiert wurde. Um den inneren Teil dieser Düse, aus der der kalte Stickstoffstrom auf den Kristall ge-

richtet wurde, wurde ein zweiter Ring angebracht, aus dem trockener Stickstoff (durch Verdampfen von fl. Stickstoff) strömte (Abb. 5). Aus einer dritten Ringdüse, die diese beiden umhüllte, blies ein ziemlich starker Strom von gereinigtem Bombenstickstoff, der mit Calciumchlorid getrocknet wurde. Ein eventuell geringer Beschlag von Eis, der sich auf dem Markröhrchen niederschlug, wurde während der Kühlung ab und zu vorsichtig mit einem Stück Watte entfernt. Dieses brachte keine Störung der Aufnahmen mit sich.

Bei dieser Aufnahmemethode mit einer Polaroidkamera mußte mit der energiereicheren $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung gearbeitet werden (Filtermaterial: Zr). Die Bedingungen bei der Kristallzüchtung und beim Kühlen des Stickstofftrichlorids waren die gleichen wie bei den obigen Weißbergaufnahmen. Leider konnten die Polaroidfilme nicht zu Intensitätsbetrachtungen herangezogen werden, da dieses Filmmaterial keine lineare Schwärzungskurve besitzt.

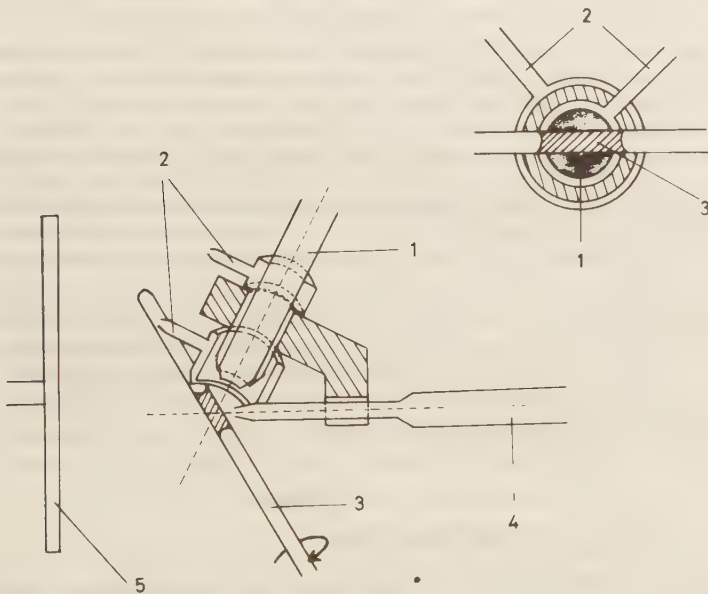


Abb. 5 Querschnitt (unten links) und Grundriß (oben rechts) der Düse zur Kühlung des Kristalls bei Precessionaufnahmen

- 1 Kühlkanal für den kalten Stickstoff
- 2 Einleitungskanäle für den warmen Stickstoff
- 3 Markröhrchen mit Stickstofftrichlorid
- 4 Kollimator
- 5 Halter für die Precessionkamera

Bei den "equi-inclination"-Weißbergfilmen konnten dagegen die Intensitäten gemessen werden. Der erste, nicht integrierte Aufnahmesatz wurde mit dem Flying-Spot-Photometer von Joyce-Löbbl untersucht und der zweite und dritte mit einem Densitometer der Optischen Werke Zeiss Jena. Um einen Vergleich zwischen den drei Sätzen zu erhalten, wurden einzelne Reflexe der letzten, integrierten Aufnahmen noch mit dem Flying Spot vermessen. Eine Tabelle mit den Intensitäten und Indices der einzelnen Reflexe findet man am Ende dieser Arbeit (Abschnitt 6).

Für die bei der multiple-film-technique übereinander liegenden Filme wurden aus allen Reflexen, die auf zwei Filmen im linearen Bereich der Intensitäts-Schwärzungskurve meßbar waren, die Angleichungsfaktoren ermittelt, so daß alle Intensitätswerte auf den mittleren der drei Filme bezogen werden konnten. Für diejenigen Reflexe, die selbst auf dem am stärksten belichteten Film zu schwach waren, um vermessen werden zu können, wurde eine Schwärzungsskala hergestellt, mit deren Hilfe diese Reflexe visuell geschätzt wurden.

Um die relativen Intensitäten sämtlicher beobachteter Reflexe auf allen Schichtlinien in einer einheitlichen Skala angeben zu können, mußten die einzelnen Schichtlinien skaliert werden. Das war möglich, wenn man Reflexe des ersten bzw. dritten Datensatzes mit dem entsprechenden des zweiten Datensatzes, der eine andere Achsenaufstellung besaß, verglich. Diese so erhaltenen Skalierungsfaktoren waren für die ersten Schritte der Strukturanalyse hinreichend genau und konnten später im Zuge der allgemeinen Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verbessert werden.

Um die Intensitäten der einzelnen Aufnahmen miteinander vergleichen zu können, mußten die Indices des zweiten Satzes mit der monoklinen Drehachse umindiziert werden. Die Berechnung der Drehachse c_2 war mit einer Drehkristallaufnahme möglich. Aus dem Abstand der einzelnen Schichtlinien ergab sich ein Wert für $c_2 = 17,7 \text{ \AA}$. Durch Rechnung konnte festgestellt werden, daß

$$1a_1^2 + Ob_1^2 + (2c_1)^2 = c_2^2 \quad \text{ist.}$$

a_1, b_1, c_1 Achsen des 1. und 3. Satzes,

a_2, b_2, c_2 Achsen des 2. Satzes

Mit Hilfe der Indices der Drehachse konnte man nun berechnen, in welcher Beziehung die Indices einzelner identischer Reflexe zueinander stehen (10).

Es gilt : 0. Schichtlinie

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = n$$

(u,v,w = Indices der Drehachse

h,k,l = Indices der Reflexe

n = Schichtliniennummer)

$$\text{Drehachse} = [102]$$

$$1 \cdot h + 0 \cdot k + 2 \cdot l = 0$$

$$h = -2l$$

$$l = -h/2$$

d.h. auf der nullten Schichtlinie des zweiten Satzes können nur Reflexe liegen, die im ersten und dritten Satz das Indextripel (h,k,-h/2) besitzen.

Ebenso :

1. Schichtlinie

$$h + 2l = 1 \quad l = \frac{1-h}{2} \quad (h, k, (1-h)/2)$$

2. Schichtlinie

$$h + 2l = 2 \quad l = \frac{2-h}{2} \quad (h, k, (2-h)/2)$$

Analoges gilt für die weiteren Schichtlinien.

Nachdem diese Indexbeziehung zwischen den beiden Aufnahmesätzen hergestellt worden war, interessierte noch die Transformationsmatrix. Diese lautet bei der Transformation von Indices des ersten und dritten Satzes in die des zweiten Satzes (d.h. Transformation des rhombischen in das monokline Gitter) :

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{vmatrix}$$

und im umgekehrten Fall (Transformation des monoklinen Gitters in das rhombische) :

$$\begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

3.3. Kurzer Überblick über die Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

Während die Dimensionen der Elementarzelle durch die Richtung der Röntgenstreuung, d.h. durch die Lage der Röntgenreflexe gegeben sind, läßt sich der Inhalt der Elementarzelle aus der Intensität der gebeugten Strahlung bestimmen. Diese Intensität hängt einmal vom beugenden Kristallgitter ab und ist dem Quadrat des Strukturfaktors $F(hkl)$ proportional, zum anderen hängt sie von Faktoren ab, die geometrische, physikalische und andere spezielle Substanzeigenschaften berücksichtigen. Es gilt:

$$I(hkl) = k^2 L P A E T |F(hkl)|^2$$

Die einzelnen Faktoren haben hierbei folgende Bedeutung:

k: ein Proportionalitätsfaktor, der die Umrechnung von gemessenen relativen auf absolute Intensitäten erlaubt

L: dieser Lorentz-Faktor ist nötig, da die Reflexion nicht genau beim Bragg'schen Winkel erfolgt. Dies ist bedingt durch die Divergenz des Primärstrahles. Der Lorentzfaktor ist von der Aufnahmeart abhängig.

P: der Polarisationsfaktor berücksichtigt die durch Reflexion bedingte Polarisierung der Streustrahlung und ist gegeben durch $P = 1/2 (1 + \cos^2 2\theta)$. Dieser Faktor ist für alle Untersuchungen konstant.

A: Absorptionskorrektur. Die Intensität des Röntgenstrahles wird beim Durchgang durch den Kristall um den Faktor $e^{-\mu x}$ geschwächt; x bedeutet die Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall, μ ist der lineare Absorptionskoeffizient, dessen Betrag der Summe der ordnungszahlabhängigen Atominkremente μ_i proportional ist und auch von der Wellenlänge der eingestreuten Röntgenstrahlen abhängt (10). Im vorliegenden Fall wurde angenommen, daß der Kristall das Markröhrchen im Querschnitt vollständig ausfüllte, d.h. eine zylindrische Form besaß mit $d = 0,3 \text{ mm}$; daraus ergibt sich:

$$\mu_a(N) = 17,5 \cdot 10^{-23} \text{ (cm}^2\text{)} \quad (10)$$

$$\mu_a(Cl) = 621,0 \cdot 10^{-23} \text{ (cm}^2\text{)}$$

$$\mu = \frac{12 \cdot 1880 \cdot 10^{-23}}{1124 \cdot 10^{-24}} = 200 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Da aber } A = \mu \cdot r \quad (11) \quad \text{folgt}$$

$$A = 200 \cdot 0,015 = 3,0$$

Für die Aufnahme der nullten Schichtlinie bei einer Weissenbergaufnahme ergibt sich also eine Absorptionskorrektur von $A = 3,0$. Für höhere Schichtlinien muß der Faktor entsprechend der längeren Wegstrecke, die durchstrahlt wird, mit $1/\cos \alpha$ multipliziert werden, wobei sich der Winkel α aus dem Schichtlinienabstand ergibt.

Diese Berechnung der Absorptionskorrektur für die ersten beiden Aufnahmesätze folgte einem Vorschlag von W. Bond (11), der einen zylindrischen Kristall zur Voraussetzung hat, der von einem einheitlichen Röntgenstrahl senkrecht zu seiner Achse voll durchstrahlt wird und besonders für Werte von $A \gg 2$ gilt. Diese Voraussetzungen sind hier erfüllt. Die Absorptionskorrektur des dritten Aufnahmesatzes wurde im Vergleich zu den ersten beiden Sätzen etwas verändert (s. Abb. 8 mit Text).

E: Der Extinktionsfaktor korrigiert Intensitätsverfälschungen, die durch primäre und sekundäre Extinktion verursacht werden. Extinktionsverfälschungen größeren Ausmaßes wurden bei den verwendeten Kristallen nicht festgestellt, da diese keineswegs ideal waren; es überlagerten sich sogar einzelne Bruchstücke (teilweise sichtbar bei mikroskopischer Betrachtung).

T: Die Atome führen im Kristallgitter als Folge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Die dadurch auftretenden Phasendifferenzen an der gebeugten Strahlung schwächen die Intensitäten. Der theoretische Atomformfaktor f_0 und der experimentelle Atomformfaktor f sind mit dem Temperaturfaktor ($T = \exp(-B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$) in folgender Weise verknüpft:

$$f = f_0 \exp \left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2} \right)$$

B ist eine stoffcharakteristische und temperaturabhängige Konstante und wurde erst im Zusammenhang mit der Berechnung der Strukturfaktoren aus den Atomkoordinaten eingeführt.

F(hkl): Strukturfaktor. Bestrahlt man Atome, d.h. Elektronen, mit Röntgenlicht, so werden diese Elektronen durch den elektrischen Feldvektor der Strahlung zum Mitschwingen angeregt und senden ihrerseits Wellen aus, die sich überlagern können. Durch die räumliche Ausdehnung der Elektronenhüllen treten zwischen den Sekundärwellen eines Atoms Phasenunterschiede auf. Das atomare Streuvermögen, ausgedrückt durch den atomaren Formfaktor f ist proportional der Zahl der Elektronen und nimmt mit wachsendem $\sin \Theta / \lambda$ ab.

Ein Atom n mit den Koordinaten x_n, y_n, z_n liefert zum Reflex (hkl) einen Beitrag $f(hkl)$

$$f(hkl) = f_n \cdot e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Summiert man über alle Atome N einer Zelle, so hat man den Strukturfaktor $F(hkl)$:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}$$

3.4. Methoden zur Bestimmung der Atomkoordinaten

3.4.1. Allgemeine Untersuchung des Filmmaterials

Bei dem ersten Aufnahmesatz war die Drehachse die kristallographische Achse c . Es ist bemerkenswert, daß zwar in den höheren Schichtlinien alle theoretisch möglichen Reflexe vorhanden sind, jedoch im Äquator gewisse Reflexe fehlen (8). Es sind nur solche Reflexe vorhanden, für die folgende Bedingung erfüllt ist:

wenn $h = 0, 2, 4, 6, \dots$ (gerade Zahl), dann

$$k = 6n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

wenn $h = 1, 3, 5, 7, \dots$ (ungerade Zahl), dann

$$k = 3(2n+1) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

Es bleibt hier natürlich die Frage offen, ob es sich bei den auftretenden Auslöschungen um echte Auslöschungen handelt, oder ob die Reflexe nur zu schwach sind, um wahrgenommen zu werden. Da aber bei diesem Kristall schon nach der Aufnahme der zweiten Schichtlinie die Kühlapparatur ausfiel, die leider ohnehin sehr anfällig war und die benötigte Temperatur nur mit Mühe erreichte, konnte die nullte Schichtlinie nicht nochmals und diesmal mit längerer Bestrahlungszeit aufgenommen werden. Auch bei dem später angefertigten zweiten Satz von Aufnahmen war eine eindeutige Klärung nicht möglich, da auf Grund der monoklinen Aufstellung des Kristalls die Reflexe mit den Indices $hk0$ (rhombisch indiziert) nur in sehr geringer Zahl auftraten; außerdem wurde oft eine sichere Indizierung der Reflexe dadurch gestört, daß im Strahlengang des Röntgenlichts noch kleine Bruchstücke anders orientierter Kriställchen lagen. An dieser Stelle muß noch einmal betont werden, daß es keineswegs einfach war, geeignete Kristalle zu züchten, denn die Orientierung war rein willkürlich und eine größere Nachjustierung im Anschluß an die Kristallzüchtung war sehr schwierig durchzuführen. Einmal war der Querschnitt des kalten Stickstoffstroms aus der Kühlapparatur beschränkt, was eine starke Winkeländerung bei der Justierung unmöglich machte und zum anderen waren keine geeigneten Tieftemperaturgoniometerköpfe vorhanden,

die sich auch bei den tiefen Temperaturen noch leicht justieren ließen. Es dauerte oft Wochen, bis man überhaupt zu den ersten Aufnahmen kam.

Auch eine Precessionaufnahme nach der oben beschriebenen Methode, bei der die Ebene bc erhalten wurde, ließ eine eindeutige Aussage über die Auslöschungen nicht zu. Hiernach sollte tatsächlich nur jeder sechste Reflex $0k0$ vorhanden sein. Wenn man alle diese Beobachtungen zusammenfaßt und auf Grund der auftretenden Auslöschungen nach einer geeigneten Raumgruppe sucht, stellt man fest, daß es im rhombischen System entsprechende Auslöschungsgesetze überhaupt nicht gibt; d.h. ein Teil der Auslöschungen sind wahrscheinlich nur Reflexe mit einer sehr geringen Intensität.

Da aber die Kenntnis der Raumgruppe für die sich daran anschließende Strukturaufklärung unbedingt erforderlich ist, blieb nichts weiter übrig, als erneute Aufnahmen zu machen und durch sehr lange Belichtungszeiten der Röntgenfilme eine eindeutige Klärung der Auslöschungsgesetze herbeizuführen. Mit diesen neuen Aufnahmen aus dem dritten Datensatz war es möglich, die Auslöschungsgesetze einzuengen. Einmal zeigte sich, daß in allen Schichtlinien mit der Bedingung $l = 2n+1$ (d.h. 1., 3., 5. Schichtlinie usw.) die Reflexe auf der a-Achse ausgelöscht waren; das bedingte gleichzeitig eine Auslöschung auf der c-Achse für $l = 2n$. Zum anderen ließen sich noch auf Grund einer Aufnahme der nullten Schichtlinie (Drehachse = c-Achse, vierfache Belichtungszeit der früheren Aufnahmen) eindeutig weitere Auslöschungen erkennen:

hkl	keine Auslöschungen
$0kl$	keine Auslöschungen
$h0l$	$l = 2n$
$hk0$	$h + k = 2n$
$h00$	($h = 2n$)
$0k0$	($k = 2n$)
$00l$	($l = 2n$)

Als Raumgruppen, die diese Bedingung erfüllen, blieben jetzt nur $P2_1cn$ und die dazu zentrosymmetrische Raumgruppe $Pmcn$. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Gruppen war vorerst nicht möglich.

Eine bemerkenswerte Erscheinung in Bezug auf die Lage der Reflexe der nullten Schichtlinie soll noch hervorgehoben werden. Es zeigte sich, daß sich auf der Weissenbergaufnahme mit der Drehachse (001) die Lage aller Reflexe nach 60 Grad wiederholte, daß jedoch die Intensitäten dieser Reflexe nicht exakt übereinstimmen.

Eine Projektion des Strukturmodells auf die (a,b) Ebene sollte demnach eine angenähert hexagonale Symmetrie aufweisen.

3.4.2. Die Pattersonsynthese und deren Lösungsmöglichkeiten

Die Elektronendichte im Kristall läßt sich als periodische Funktion nach Bragg (12) durch eine dreidimensionale Fourierreihe darstellen:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$$

V = Volumen der Elementarzelle

Die Schwerpunkte der Atome sind durch Maxima der Elektronendichte gekennzeichnet. Um nun die Elektronendichte, aus der man die Lage der Atome ablesen kann, zu berechnen, ist es notwendig, die Struktur-faktoren F bezüglich Amplitude und Phase zu kennen. Man besitzt aber nur Informationen über die Intensität, d.h. die Amplitudenquadrate, wobei das Vorzeichen verloren gegangen ist. Von Patterson (13, 14) stammt eine Fourierreihe, deren Koeffizienten die F^2 -Werte sind:

$$P(u, v, w) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \cdot \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

Setzt man in diese Gleichung die Werte für die Elektronendichte aus der vorangegangenen Gleichung ein, so erhält man:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cdot e^{-2\pi i (hu+kv+lw)}$$

Aus graphischen Darstellungen der Pattersonsynthesen, die leicht mit einem Computer und vorhandenen Rechenprogrammen zu berechnen sind (15, 16), lassen sich Aussagen über Richtung, Länge und Gewicht der zwischenatomaren Vektoren machen. Richtung und Länge der Vektoren sind dabei jeweils durch den Nullpunkt und ein Maximum im Pattersonraum festgelegt. Aus den Höhen der Maxima erhält man die Gewichte, die proportional der Elektronenzahl Z und der Häufigkeit des Auftretens der zwischenatomaren Vektoren sind. Besitzt die Zelle n Atome, so treten $n(n-1)$ Vektoren zwischen den Atomen auf, also ebensoviele Peaks im Höhenliniendiagramm. Da, wie oben erwähnt, die Elektronenzahl der beteiligten Elemente eine besondere Rolle spielt, sollten in diesem Fall besonders die Cl-Cl-Vektoren hervortreten, während die N-Cl-Vektoren schwächer und die N-N-Vektoren im Untergrund verschwinden sollten. Da sich viele dieser theoretisch vorkommenden Peaks überlagern (auf Grund von Symmetrien im Pattersonraum), liegt die Schwierigkeit bei der Auswertung darin, diese inneratomaren Vektoren den richtigen Atompaaren zuzuordnen.

Ausgehend von der Pattersonsynthese wurde nun versucht, mit Hilfe geeigneter Methoden die Struktur des kristallisierten Stickstofftrichlorids zu lösen. Es wurde für alle Aufnahmesätze die jeweilige Pattersonsynthese berechnet, und zwar so, daß die x, y -Ebene mit den Achsen a und b in der Zeichenebene lag; die c -Achse stand dann senkrecht darauf. Diese c -Achse wurde in Abständen von je $0.05 c$ parallel zur Ebene a, b geschnitten und die elf entstandenen Schnitte bis $w=0.5$

gezeichnet. Da die Pattersonsymmetrie P_{mmm} war, benötigte man von den Achsen a und b jeweils nur die Hälfte der Elementarzellenlänge. Es war kennzeichnend, daß sich bei allen Aufnahmesätzen immer das gleiche Pattersondiagramm ergab bis auf geringfügige Unterschiede, die auf die Güte und unterschiedliche Zahl der zur Verfügung stehenden Reflexe zurückzuführen sind (Abbrucheffekte). Dies war der Fall, obwohl es sich um unterschiedliche Kristallindividuen und verschiedene Drehachsen handelte und verschiedene Intensitätsmeßgeräte verwendet wurden. Es ist bemerkenswert, daß hauptsächlich in den Schnitten $w=0.0$, $w=0.25$ und $w=0.5$ des Pattersondiagramms (Abb. 6a bzw. 6b) wesentliche Peaks auftraten, was die schon früher erwähnte Vermutung einer Schichtstruktur (8) unterstützt.

Zur Lösung der Pattersondiagramme wurden unter besonderer Berücksichtigung der Qualität des vorhandenen Filmmaterials des ersten und zweiten Aufnahmesatzes drei Verfahren angewandt: die Benutzung der Harkersymmetrie, die Minimumfunktion –ein Sonderfall der Superpositionsmethoden– und die Methode der sukzessiven Näherung (trial and error). Die letztere Methode beruht darauf, daß man sich ein geeignet erscheinendes Strukturmodell herausucht, die Atomkoordinaten näherungsweise ansetzt und mit diesen angenommenen Atomkoordinaten Strukturfaktoren berechnet.

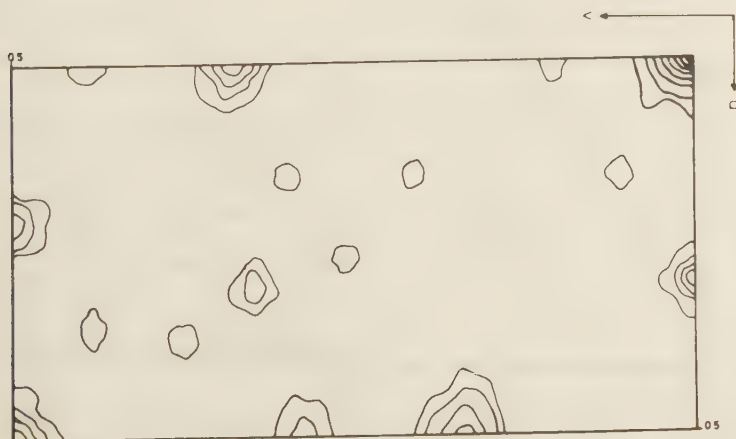


Abb. 6a Pattersonschnitt $w = 0.0$

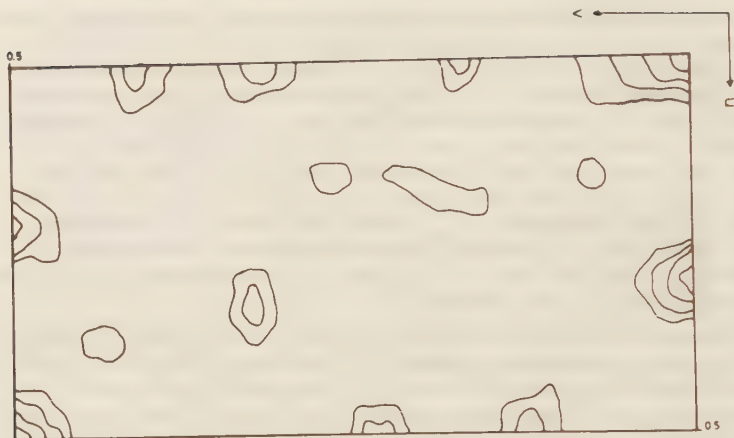


Abb. 6b Pattersonschnitte $w=0.5$ (oben)
 $w=0.25$ (unten)

Ein Maß für die Güte des Strukturmodells bildet der Zuverlässigkeitsindex R , der die Übereinstimmung der errechneten mit der tatsächlichen Struktur angibt. R sollte möglichst klein sein.

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

F_c = berechnete Strukturfaktoren

F_o = beobachtete Strukturfaktoren

Eine Struktur kann in etwa als gesichert betrachtet werden, wenn der R -Wert kleiner als 20% ist, die $(F_o - F_c)$ -Differenzen einen kleinen Wert haben und über alle Θ -Werte in Größe und Vorzeichen statistisch verteilt sind.

Leider brachte die Pattersonsynthese keinen zufriedenstellenden Erfolg. Lediglich das eingehende Studium der Pattersonschnitte ließ die ungefähre Lage der einzelnen Cl-Atome in der a, b -Ebene erkennen. Es zeigte sich, daß verschiedene Vektoren besonders häufig auftraten und daß damit viele Atome die gleiche Lage relativ zueinander einnehmen sollten. Die wichtigsten dieser Vektoren kann man aus Abb. 7 entnehmen, aus der die Pattersonschnitte der Abb. 6a-b zur besseren Anschaulichkeit übereinandergezeichnet worden sind. Es wurden nur die Endpunkte dieser Vektoren eingezeichnet und je nach Gewicht durch ein oder mehrere Ringe gekennzeichnet.

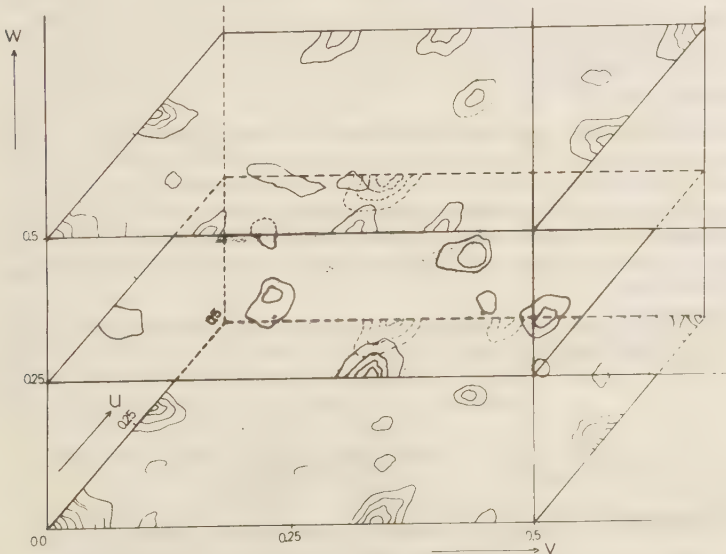


Abb. 7 Räumliche Darstellung der drei wesentlichsten Schnitte im Pattersonraum

$w=0.0$ $w=0.25$ $w=0.5$

Die Anzahl der Ringe entsprechen dem Gewicht der einzelnen Vektoren; alle Peaks, die nicht auf der mittleren Schicht $w = 0.25$ liegen, wurden hell gelassen.

Bei verschiedenen Strukturmodellen, die auf Grund der häufiger auftretenden Vektoren angenommen und mit denen die Strukturfaktoren F_C berechnet wurden, zeigte sich, daß zwar die Stärke der Intensitäten bei den Reflexen im Äquator in etwa übereinstimmte, daß aber bei höheren Schichtlinien viel zu große Differenzen auftraten. Dies ließ den Schluß zu, daß die Projektion der Atomlagen annähernd richtig war, aber starke Abweichungen in den z-Koordinaten auftreten sollten. Diese Diskrepanz konnte auch durch langwieriges Rechnen und Verschieben der z-Koordinaten nicht beseitigt werden.

Erst die erneute Züchtung von Einkristallen und Aufnahme des schon in Abschnitt 3.4.1. angedeuteten dritten Datensatzes brachte die ins Stocken geratenen Strukturaufklärung weiter. Neben der jetzt eindeutigen Klärung der Raumgruppe ($P2_1cn$ oder $Pmcn$) war es möglich, ca. 50 % mehr brauchbare Reflexe mit ihrer Intensität zu erfassen. Obwohl sich in der Pattersonsynthese, die mit diesen Werten wiederum gerechnet wurde, an der Lage und Zahl der auftretenden Peaks kaum etwas änderte, war sie doch bedeutend schärfer als früher und vor allem in der Höhe der Peaks differenzierter.

Mit diesen Werten wurde anschließend eine Rechnung mit den Programmen des X-RAY 63/70 Systems DATFIX und NORMSF durchgeführt; diese dienten zur Skalierung und zur Bestimmung eines allgemeinen, isotropen Temperaturfaktors B und paßten damit die in einer willkürlichen Größenordnung vorliegenden Meßwerte den absoluten Intensitäten ungefähr an.

Hierbei werden die Temperatur- und Skalierungsfaktoren so variiert, daß der Mittelwert für E^2 gleich 1 wird und für $E^2 - 1$ ein Minimum erreicht. Die Mittelwerte für E^2 und $E^2 - 1$ haben statistisch gesehen für zentrosymmetrische und nicht zentrosymmetrische Strukturen verschiedene Werte. Mit Hilfe dieses statistischen Tests läßt sich nun eine gewisse Voraussage machen, ob die betreffende Struktur zentrosymmetrisch ist oder nicht.

Einen Vergleich der theoretischen mit den gefundenen Werten des letzten Datensatzes zeigt Tab. 1:

	E	$E^2 - 1$	E^2
Zentrosymmetrischer Fall	0,798	0,968	1,0
Azent. Fall	0,886	0,736	1,0
Werte d. 3. Datensatzes	0,718	1,030	1,0

Tab. 1 Statistischer Test zur Bestimmung der Zentrosymmetrie

Durch diesen Test wurde aus den bisher möglichen Raumgruppen $P2_1cn$ und $Pmcn$ die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pmcn$ als die wahrscheinlichere herausgesucht.

3.4.3. Direkte Methoden

Da die Struktur mit Hilfe der Pattersonmethode nicht geklärt werden konnte, wurde zu den direkten Methoden übergegangen (17, 18). Die Zentrosymmetrie und die Zusammensetzung des NCl_3 (vorwiegend Cl-Atome neben den auf Grund der kleinen Ordnungszahl kaum ins Gewicht fallenden N-Atomen) legten es nahe, diese in letzter Zeit immer häufiger angewandten Methoden zu benutzen.

Das große Handikap der Strukturaufklärung liegt ja darin, daß bei den erhaltenen Reflexintensitäten die Phase bzw. das Vorzeichen der Strukturfaktoren unbekannt ist. Während sich die klassischen Methoden der Strukturaufklärung bis jetzt damit geholfen haben, daß sie, wie z.B. bei der Pattersonsynthese, mit quadrierten Strukturfaktoren arbeiten, damit das Vorzeichen immer positiv bleibt, versucht man bei den direkten Methoden das Vorzeichen durch statistische Methoden zu erlangen.

Die Röntgenstrukturaufklärung nach direkten Methoden für zentrosymmetrische Strukturen gliedert sich in verschiedene Teilabschnitte.

(Nach einem Programm des X-RAY-Systems, installiert am Lehrstuhl für Informatik der TU-Berlin von P. Luger und D. Reißig)

1. Berechnung der normalisierten Strukturfaktoren E aus F_{rel}
2. Selektion der E -Werte, Aufstellung von SIGMA2-Beziehungen (Ermittlung der Reflextripel und Strukturinvarianten)
3. Ermittlung der Semiinvarianten
4. Basissatz, mit dem dann eine E-Map (Fouriersynthese unter Verwendung der E -Werte) gerechnet wird
5. Interpretation der E-Map
6. Berechnung des R-Wertes und bei befriedigendem Ergebnis:
7. Verfeinerung der Struktur mit Differenzfourier- und kleinste-Quadrat-Methoden.

Zu 1)

Hierbei wurde mit den Teilprogrammen NORMSF bzw. DATFIX gearbeitet, die einmal einen absoluten Skalierungsfaktor k und zum anderen geeignete Temperaturfaktoren mit Hilfe des Wilson-Plots berechnen. Außerdem wurden noch die E -Werte berechnet:

$$|E(hkl)| = \frac{F(hkl)}{\sqrt{\epsilon \sum f_j^2}} \cdot k$$

ϵ ist ein Gewichtungsfaktor, der sich aus den Auslöschungen in der jeweiligen Achsenrichtung ergibt

k ist ein zusätzlicher Skalierungsfaktor, der so gewählt wird, daß $\sum |E(hkl)| / n = 1$ ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Aufstellung der fünfzehn Reflexe mit den größten E-Werten:

Tab. 2

Nr.	h	k	l	E-Wert	Anzahl der SIGMA2-Beziehungen
1	3	9	3	3.853	77
2	7	3	4	3.557	86
3	0	12	3	3.190	41
4	3	15	4	2.940	67
5	4	6	4	2.907	82
6	0	18	4	2.903	38
7	6	6	0	2.894	79
8	4	12	1	2.828	50
9	3	15	3	2.808	59
10	4	12	0	2.735	56
11	7	1	2	2.713	84
12	0	6	3	2.663	53
13	0	11	1	2.579	29
14	6	0	0	2.575	76
15	7	9	1	2.567	47

Zu 2)

Aus dem vollständigen Satz von E-Werten wurden zur Phasenbestimmung nur solche Reflexe verwendet, deren E-Wert größer als 1.5 war. Dieser Wert war so gewählt worden, daß einerseits noch genügend Reflexe für die spätere E-Map übrigblieben, andererseits die Wahrscheinlichkeit für die Zuverlässigkeit der Phasenbestimmung noch ausreichend erschien.

Im Programmabschnitt SIGMA2 werden mit Hilfe der E-Werte die SIGMA2-Beziehungen aufgestellt:

$$\begin{array}{ccccccc} H_1 & + & H_2 & + & H_3 & = & 0 \\ \longrightarrow & & \longrightarrow & & \longrightarrow & & \end{array}$$

wobei möglichst hohe E-Werte bevorzugt wurden. Gegenüber der Verschiebung des Nullpunktes, d.h. gegenüber der Translation der Elementarzelle, ist das Produkt dieser Indizestripel invariant. Je größer der E-Wert ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit $P(h)$ für die Richtigkeit der gewählten Phase.

$$P(h) = 1/2 + 1/2 \tanh(2\sigma_3/\sigma_2^{3/2} |E_k E_h E_{h-k}|)$$

$$\text{wobei } \sigma_n = \sum_1^N z_j^n \quad \text{und} \quad z_j = f_j / \sum_1^N f_j$$

Zu 3) und 4)

Aus dem Satz der SIGMA2-Beziehungen wurden nun drei Reflexe ausgewählt, die an möglichst vielen SIGMA2-Beziehungen beteiligt sind (Interactions) und möglichs große E-Werte besitzen; aus der Tabelle 2 sind dies die Reflexe mit der Nr. 1, 2 und 13.

Durch die Zuordnung von Vorzeichen an diese drei Reflexe (+1 oder -1) wurde der Nullpunkt der Elementarzelle willkürlich festgelegt. Diese Reflexe, die linear unabhängig sein müssen, bestimmen den sog. "starting set". Diesen Reflexen wurde nun willkürlich die Phase +1 zugeordnet und mit diesen mit Hilfe des Programms PHASE für alle weiteren Reflexe mit E größer 1.5 berechnet. Durch die SIGMA2-Beziehungen wurden jeweils die Phasen zweier Reflexe miteinander kombiniert und ergaben die Phase eines dritten Reflexes, der wiederum mit allen anderen kombiniert werden konnte. Diese Kombinationsmöglichkeit ist natürlich umso größer, je höher die Zahl der Interactions (d.h. SIGMA2-Beziehungen) ist. Es war möglich, allein mit diesen drei Reflexen des starting sets die Phasen von 141 Reflexen größer als 1.5 zu bestimmen. Die Gesamtzahl dieser Reflexe betrug 164. Die geringste zugelassene Wahrscheinlichkeit war dabei 0.93. Von diesen 141 Phasen bekamen 58 ein positives Vorzeichen und 83 ein negatives. Diese Zahl an bestimmten Phasen war ausreichend, um daran die Berechnung einer E-Map anzuschließen. Diese ließ neben der Lage der Cl-Atome sogar teilweise schon einzelne N-Atomlagen erkennen.

Bei einem nachträglichen Vergleich der durch die direkten Methoden erhaltenen Phasen mit den Phasen der endgültigen Struktur, zeigte es sich, daß von den 141 Reflexen, deren Phasen berechnet wurden, nur 28 ein falsches Vorzeichen zugeordnet wurde. Aber, was wesentlich ist, unter diesen 28 Reflexen befand sich keiner, der einen hohen E-Wert besaß. Die E-Werte lagen alle unter 1.8. Dieses Ergebnis betont nochmals, wie wichtig es ist, zur Phasenbestimmung nur Reflexe zuzulassen, die möglichst große E-Werte besitzen.

3.5. Entwicklung des Strukturmodells

Im Folgenden wurde auf Grund dieser E-Map ein Strukturvorschlag entwickelt, der mit den Programmen ORFLS und FOURR des X-RAY Systems sukzessive verfeinert wurde.

Das Ergebnis dieser E-Map war überraschend und ließ erkennen, warum die Strukturaufklärung mit Hilfe der Pattersonmethoden zu keinem Ergebnis geführt hat. Es liegt nämlich eine ungeordnete Struktur vor, d.h. zwei Elementarzellen mit gleicher Zahl von Mole-

külen und gleichen Gitterdimensionen aber unterschiedlichen Atomlagen wechseln sich (wahrscheinlich in unregelmäßiger Reihenfolge) beim Aufbau des Kristallgitters ab. Es treten in der E-Map dicht benachbarte Peaks auf, die jeweils etwa das halbe Gewicht eines Chloratoms besitzen. Die dabei auftretenden Cl - Cl - Abstände sind jedoch chemisch nicht zulässig.

Im Einzelnen wurden bei der Rechnung zu Beginn Strukturfaktoren F_{Cl} , die zur Eingabe für eine Differenzfouriersynthese dienten, allein aus den Cl-Atomen berechnet. In der Differenzfouriersynthese wurden alle fehlenden N-Atome, deren Koordinaten als zusätzliche Eingabedaten für das nächste Modell dienten, gefunden. Der R-Wert dieses Vorschlages betrug 26 %. Als nächstes wurde eine least-squares-Verfeinerung der y- und z- und teilweise auch der x-Koordinaten durchgeführt, soweit die Atome nicht auf speziellen Lagen (hier einer Spiegelebene) liegen; nach einer zusätzlichen Verfeinerung der isotropen Temperaturfaktoren und der Skalafaktoren verbesserte sich der R-Wert auf 21 %. Eine weitere Erniedrigung des R-Wertes ließ sich auf Grund einer verbesserten Absorptionskorrektur erhalten.

Es wurde berücksichtigt, daß bei dem für die direkten Methoden verwendeten Aufnahmesatz die Drehachse nicht mit der Zylinderachse zusammenfiel, was ja die Voraussetzung für die bisherige Korrektur war. Bei der Justierung des Kristalls vor Beginn der Aufnahmen war es nötig, daß Markröhrchen ca. 8° auf der einen Schaukel des Goniometerkopfes auszulenken. Das bedeutet, daß der Schnittpunkt des gebeugten Strahlenkegels mit dem Markröhrchen (das bedeutet gleichzeitig mit dem Kristall) nicht mehr einen Kreis sondern eine Ellipse ergibt und die Absorptionskorrektur etwas abgeändert werden muß. Diese Sachlage erklärt auch, warum bei den Intensitätswerten zwischen identischen Reflexen auf verschiedenen Filmquadranten ziemlich konstante Quotienten auftraten. Teilweise trug auch eine leichte Vereisung des Markröhrchens mit zunehmender Aufnahmedauer dazu bei. Da nun zur Auswertung alle Reflexe auf einen Quadranten bezogen wurden, läßt sich in erster Näherung die Weglänge angeben, die vom Röntgenstrahl bei der Belichtung dieses Quadranten durchstrahlt wurde (Abb. 8).

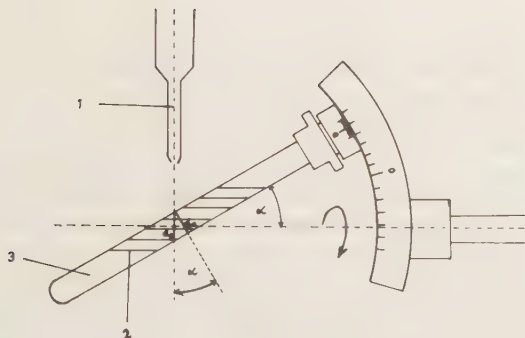


Abb. 8 Skizze zur Berechnung der Absorption

- 1 Kollimator
- 2 c-Achse des Einkristalls = Drehachse
- 3 Markröhrchen

Für die nullte Schichtlinie ist der durchstrahlte maximale Weg 0d_x länger, als früher angenommen wurde, nämlich:

$$^0d_x = d_0 / \cos \alpha = d_0 / \cos 8^\circ = 3.02 \text{ (mm)}$$

Unter Berücksichtigung des Schichtlinienwinkels lassen sich auch die anderen Weglängen der höheren Schichtlinien berechnen. Für die erste und zweite Schichtlinie wird der Weg 1d_x bzw. 2d_x geringer, da durch die Drehung der Kamera ein Teil des Auslenkungswinkels kompensiert wird; für alle folgenden Schichten nimmt dagegen die Weglänge wieder zu, wie man auch aus der Zusammenstellung ersehen kann:

Schichtlinie:	0.	1.	2.	3.	4.	5.
max. Weglänge :	3,02	3,00	3,00	3,04	3,12	3,20 (mm)

Mit diesen Weglängen lassen sich nach der früher erwähnten Gleichung die Werte A für die Absorption berechnen, für die aus den International Tables (19) die entsprechenden Θ -Werte entnommen werden können. Der Erfolg in den Bemühungen um eine verbesserte Absorptionskorrektur zeigte sich in einer Erniedrigung des R-Wertes auf 17,9 %.

Bis zu diesem Zeitpunkt der Strukturaufklärung waren allerdings erst Teile der zweiten Teilstruktur in die Verfeinerung mit hineingenommen worden, da erst abgewartet werden sollte, welchen Beitrag zum R-Wert diese neuerliche Verbesserung des Strukturvorschlages bringen

würde. Durch Eingabe dieser neuen Atomlagen mit den ihnen entsprechenden Multiplizitäten und durch weitere Verfeinerungen (auch anisotrope Temperaturfaktoren für die Cl-Atome) gelang es nun, den R-Wert auf 10,4 % zu senken. Da sich ein Teil der Cl-Atome auf speziellen Lagen befindet (Cl 2, 4, 6, 7, 8 und 9 liegen auf einer Spiegelebene), müssen bei der anisotropen Verfeinerung die Temperaturfaktoren β_{12} und β_{13} festgehalten werden, so daß für diese Atome nur die Koordinaten y und z und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren β_{11} , β_{22} , β_{33} und β_{13} verfeinert wurden. Wegen der starken Korrelation wurde darauf geachtet, daß Temperatur- und Skalierungsfaktoren der einzelnen Schichten nicht zusammen verfeinert wurden. Die bei diesem Stand der Verfeinerung berechnete Differenzfouriersynthese zeigt zwar noch mehrere kleine Maxima und Minima, doch haben auch die stärksten Peaks nur noch die Höhe eines halben Stickstoffatoms. Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Die endgültigen Parameter der Atome zeigt Tabelle 3, in der neben den Atomlagen auch die isotropen Temperaturfaktoren aufgeführt sind. Die anisotropen Temperaturfaktoren kann man Tabelle 4 entnehmen.

		x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	Punktlage
Cl	1	0.0991	0.0795	-0.0120	1,77	4
	3	0.0992	0.4099	0.0042	1,66	4
	5	0.0992	0.7517	0.1907	1,84	4
	2	0.25	0.2781	-0.1464	1,73	2
	4	0.25	-0.0525	0.1301	1,76	2
	6	0.25	0.6064	0.1282	2,71	2
Cl	11	0.0991	0.0899	0.0676	1,77	4
	13	0.0991	0.4210	0.0553	1,66	4
	15	0.0992	0.7488	0.2648	1,84	4
	7	0.25	0.2215	-0.0685	1,79	2
	8	0.25	0.6067	0.7091	2,40	2
	9	0.25	0.5522	0.2046	1,90	2
N	1	0.25	0.0556	0.1131	2,06	2
	2	0.25	0.4423	0.1890	1,73	2
	3	0.25	0.3451	0.0232	2,14	2
	4	0.25	0.1553	0.1067	1,87	2
	5	0.25	0.6879	0.2619	1,85	2
	6	0.25	0.8078	0.3361	1,74	2

Tab. 3 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren des NCl_3 in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$

Allgemeine Punktlagen der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$: x, y, z;
x, $1/2-y$, $1/2+z$; $1/2+x$, $1/2+y$, $1/2-z$; $1/2+x$, -y, -z

		β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl	1	0.0045	0.0014	0.0136	-0.0007	-0.0048	0.0006
	2	0.0061	0.0011	0.0107	-	-	0.0209
	3	0.0041	0.0016	0.0021	0.0004	0.0015	0.0016
	4	0.0085	0.0011	0.0025	-	-	-0.0005
	5	0.0048	0.0024	0.0069	0.0008	-0.0009	0.0010
	6	0.0082	0.0028	0.0074	-	-	-0.0021
Cl	11	0.0048	0.0018	0.0052	-0.0005	0.0010	0.0000
	13	0.0051	0.0013	0.0158	0.0006	-0.0047	-0.0018
	15	0.0041	0.0019	0.0115	-0.0011	0.0031	-0.0008
	7	0.0068	0.0009	0.0063	-	-	-0.0004
	8	0.0100	0.0022	0.0038	-	-	-0.0006
	9	0.0080	0.0017	0.0055	-	-	0.0018

Tab. 4 Anisotrope Temperaturkoeffizienten der Cl-Atome

$$\beta = \exp \left(- \left[\beta_{11} h^2 + \beta_{22} h^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl \right] \right)$$

Die Tensorkoeffizienten stellen ein dreiachsiges Ellipsoid in allgemeiner Orientierung im Raume dar.

3.6. Kristallstruktur von Stickstofftrichlorid

3.6.1. Beschreibung der Struktur

Abb.9 und Abb.10 zeigen eine Projektion der ermittelten Struktur des Stickstofftrichlorids in Richtung der a- und der c-Achse. Es handelt sich hierbei vorerst nur um eine der beiden Teilstrukturen, die jeweils das Gewicht $w = 1/2$ besitzen (innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit). Eine Strukturfaktorberechnung mit Werten, die von $w = 1/2$ abweichen, brachte immer eine Verschlechterung des R-Wertes mit sich. Eine Freigabe der Besetzungsfaktoren führte wegen der Korrelation mit den Skalierungsfaktoren und Temperaturfaktoren zu keinem Ergebnis.

Abb. 9 Darstellung der Kristallstruktur in der Blickrichtung $[001]$

Große Kreise: Cl-Atome

Kleine Kreise: N-Atome

Je nach Höhe der Atomlagen wurden die Atome mit stärkerer (Atome liegen oben) oder dünnerer (Atome liegen unten) Strichdicke eingezeichnet. Die Atome 1 und 3', 3 und 1' und ebenfalls 5 und 5' liegen (fast) genau untereinander (gleiche y-Koordinate) und wurden nur wegen der besseren Anschaulichkeit etwas gegeneinander verschoben.

s. Zeichnung S.31

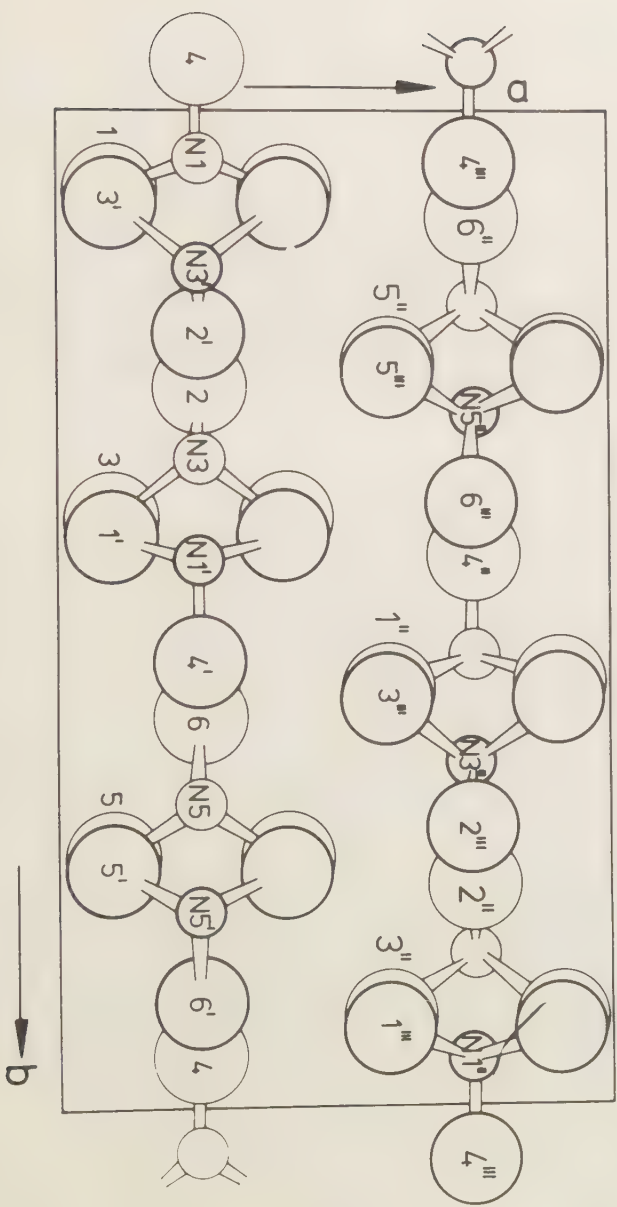


Abb. 9 Darstellung der Kristallstruktur in der Blickrichtung $[001]$
(s. Beschreibung S. 30)

Abb. 10 Darstellung der Kristallstruktur in Blickrichtung $[100]$

Die Kennzeichnung der Atome entspricht derjenigen von Abb. 9. Aus den Atomen 1, 3 und 5 werden durch die Spiegelebene senkrecht zur a-Achse weitere Atome erzeugt (1m, 3m, 5m) die dieselben y, z-Koordinaten besitzen, aber auf Grund der besseren Anschaulichkeit etwas auseinandergezogen wurden.

s. Zeichnung S. 32

Die Elementarzelle enthält als wesentlichste Symmetrieelemente eine Spiegelebene m, eine Gleitspiegelebene c und eine Diagonalgleitspiegelebene n in $z = 0.25$ und $z = 0.75$. Ein Teil der Atome befindet sich in speziellen Lagen auf der Spiegelebene; das sind die Cl-Atome 2, 4, 6 und alle N-Atome. Diese Spiegelebene senkrecht zur a-Achse in $x = 0.25$ und $x = 0.75$ geht durch das NCl_3 -Molekül, wodurch zum Cl-Atom 1 ein nur in der Abbildung 10 gekennzeichnetes Cl-Atom 1 (m) erzeugt wird. Das Gleiche geschieht mit den Cl-Atomen 3 und 5.

Man erkennt, daß man es mit isoliert vorliegenden NCl_3 -Tetraedern, deren eine Spitze das N-Atom bildet, zu tun hat. Die inneratomaren Cl-Cl-Abstände betragen im Mittel $2,7 \text{ \AA}$, die N-Cl-Abstände $1,7 \text{ \AA}$. Die einzelnen, genauen Werte für die Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 5a.

Aus den Projektionen kann man sehen, daß die NCl_3 -Tetraeder in Richtung der b-Achse gleichsinnig angeordnet sind, während sie in Richtung der c-Achse entgegengesetzt ausgerichtet sind. Längs $[100]$ tritt eine Verschiebung ein, so daß die einzelnen Tetraeder nun auf Lücke sitzen und sich gegenseitig nicht behindern. Als wesentlichste Elemente für die gegenseitige Anordnung der NCl_3 -Moleküle spielen wohl Packungsgesichtspunkte eine Rolle. Das läßt sich sehr gut anhand der Tabelle 5b sehen, in der neben den intramolekularen Abstän-

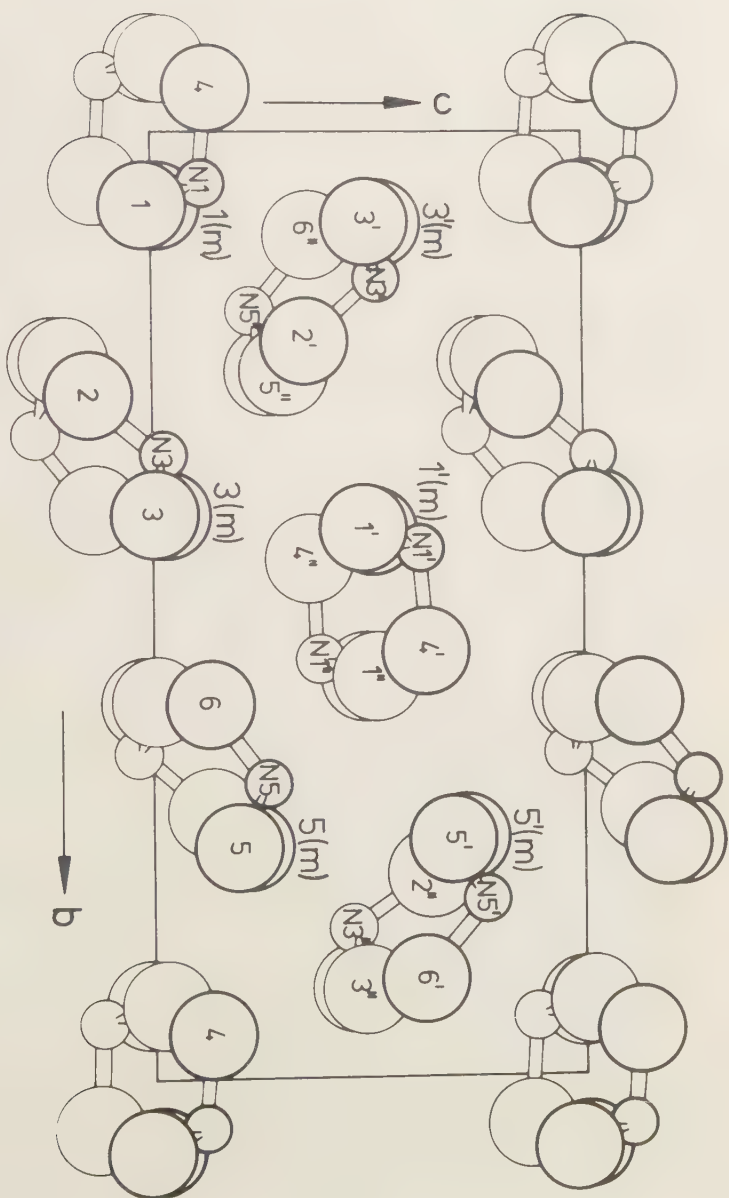


Abb. 10 Darstellung der Kristallstruktur in der Blickrichtung $[100]$
(s. Beschreibung S. 32)

1. Teilstruktur

Abstand	Å
N 1 - Cl 1	1,715
N 1 - Cl 4	1,774
N 3 - Cl 2	1,685
N 3 - Cl 3	1,747
N 5 - Cl 5	1,81
N 5 - Cl 6	1,673
Cl 1 - Cl 1(m)	2,755
Cl 3 - Cl 3(m)	2,755
Cl 5 - Cl 5(m)	2,754
Cl 1 - Cl 4	2,779
Cl 3 - Cl 2	2,802
Cl 5 - Cl 6	2,789

Winkel	Grad
Cl 1 - N 1 - Cl 1(m)	106,9
Cl 1 - N 1 - Cl 4	105,6
Cl 3 - N 3 - Cl 3(m)	104,3
Cl 3 - N 3 - Cl 2	109,5
Cl 5 - N 5 - Cl 5(m)	99,1
Cl 5 - N 5 - Cl 6	106,4

2. Teilstruktur

Abstand	Å
N 2 - Cl 9	1,804
N 2 - Cl 13	1,743
N 4 - Cl 7	1,709
N 4 - Cl 11	1,770
N 6 - Cl 8	1,697
N 6 - Cl 15	1,766
Cl 11 - Cl 11(m)	2,755
Cl 13 - Cl 13(m)	2,755
Cl 15 - Cl 15(m)	2,744
Cl 11 - Cl 7	2,756
Cl 13 - Cl 9	2,791
Cl 15 - Cl 8	2,771

Winkel	Grad
Cl 13 - N 2 - Cl 13(m)	104,4
Cl 13 - N 2 - Cl 9	103,8
Cl 11 - N 4 - Cl 11(m)	102,2
Cl 11 - N 4 - Cl 7	104,8
Cl 15 - N 6 - Cl 15(m)	102,4
Cl 15 - N 6 - Cl 8	106,3

Tab. 5a Intramolekulare Abstände und Winkel beider Teilstrukturen des Stickstofftrichlorids

Abstand	$\text{\AA}$
N 1 - Cl 2'	3,27
N 3 - Cl 2'	3,21
N 5 - Cl 4'	3,54

Cl 1 - Cl 2	3,66
Cl 3 - Cl 6	3,61
Cl 5 - Cl 4	3,52
Cl 1'(m) - Cl 1''	3,32
Cl 1 - Cl 3'	3,88
Cl 2 - Cl 2'	3,88
Cl 4 - Cl 6'	3,85
Cl 5 - Cl 5'	3,76
Cl 1(m) - Cl 6''	4,33
Cl 3(m) - Cl 4''	3,65
Cl 1'(m) - Cl 4''	3,35
Cl 3'(m) - Cl 6''	3,73

(Die Bezifferung der Atome richtet sich nach den Abb. 9 und 10)

Tab. 5b Die kürzesten intermolekularen Abstände der ersten Teilstruktur des Stickstofftrichlorids; die zweite Teilstruktur besitzt ähnliche Abstände

den auch die wesentlichsten intermolekularen Abstände eingetragen sind. Man sieht, daß der Abstand zwischen einem N-Atom und dem nächsten, nicht zu dem gleichen NCl_3 -Atom gehörenden Cl-Atom ungefähr der Summe der van der Waals'schen Radien ($r_{\text{Cl}} + r_{\text{N}} = 1,8 + 1,5 = 3,3 \text{ \AA}$). Ähnliches kann man auch von den Abständen der am dichtesten zusammenliegenden Cl-Atome verschiedener NCl_3 -Moleküle sagen, bei denen der van der Waals'sche Radius $3,6 \text{ \AA}$ betragen sollte. Man kann also bei dieser Struktur von keinen besonderen Cl - N ... Cl-Kontakten sprechen.

Als weitere Besonderheit dieser Struktur kann man erkennen, daß jeweils über einem Cl-Atom ein weiteres Cl-Atom sitzt mit fast gleichen x, y- Koordinaten und der z-Koordinate $z' = 0,5 + z$. Dadurch wird eine gewisse Schichtstruktur ausgebildet. Erahnen läßt sich diese Schichtstruktur schon beim Betrachten der Weißenberg- und Drehkristallaufnahmen mit der c-Achse als Drehachse, bei denen die ungeraden Schichtlinien weitaus schwächere Intensitäten aufweisen als die geraden. Auch erklärt das, warum im Pattersonraum gerade in den Schnitten $w = 0,0$, $w = 0,25$ und $w = 0,5$ die wesentlichsten Peaks auftreten.

Letzteres läßt sich theoretisch folgendermaßen erklären:

Die Strukturfaktorgleichung lautet

$$F(hkl) = \sum_j^N f_j \cos(hx_j + ky_j + lz_j) \cdot 2\pi$$

Unter der Annahme, daß die x,y-Koordinaten der Atome, die ungefähr übereinanderliegen, den gleichen Wert haben, kann man zusammenfassen:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cos(A + lz_j) \cdot 2\pi = f_j (\cos 2\pi A + \cos 2\pi lz_j)$$

Als Summe zweier solcher Atome gilt dann:

$$\begin{aligned} F(hkl)_{z=0.0/0.5} &= \sum_j f_j [\cos(2\pi A + 2\pi lz_j) + \cos(2\pi A + \\ &\quad 2\pi l(z_j + 0,5))] \\ &= \sum_j f_j [\dots + \cos(2\pi A + 2\pi lz_j + \pi l)] \end{aligned}$$

für l = 1, 3, 5 (ungerade) gilt:

$$\cos(2\pi A + 2\pi lz_j) = -\cos(2\pi A + 2\pi lz_j + \pi l)$$

d.h.:

$$\underline{F_{0/0.5}(hkl) = 0.0}$$

Für l = 0, 2, 4 (gerade) gilt:

$$\cos(2\pi A + 2\pi lz_j) = +\cos(2\pi A + 2\pi lz_j + \pi l)$$

d.h.:

$$\underline{F_{0/0.5}(hkl) = 2 f_j \cos(2\pi A + 2\pi lz_j)}$$

Für ungerade Schichtlinien wird also der Beitrag dieser Cl-Atome zu den Strukturfaktoren Null (gegenseitige Auslöschung), während er sich für gerade Schichtlinien verdoppelt. Daß diese ungeraden Schichtlinien nicht vollständig ausgelöscht sind, liegt nun daran, daß auch die N-Atome einen, wenn auch kleinen Beitrag liefern und daß sich das vollständige Gitter noch aus einer zweiten Teilstruktur zusammensetzt.

Wie unterscheidet sich nun diese Teilstruktur von der ersten? Im prinzipiellen Aufbau eigentlich überhaupt nicht (s. Abb. 11). Die Struktur baut sich aus den gleichen NCl_3 -Tetraedern auf (gleiche Winkel und Abstände), die relative Lage der Tetraeder zueinander verändert sich nur geringfügig und die Schichtstruktur bleibt ebenfalls erhalten. Die Projektion der Cl-Atome auf die a,b-Ebene ist also

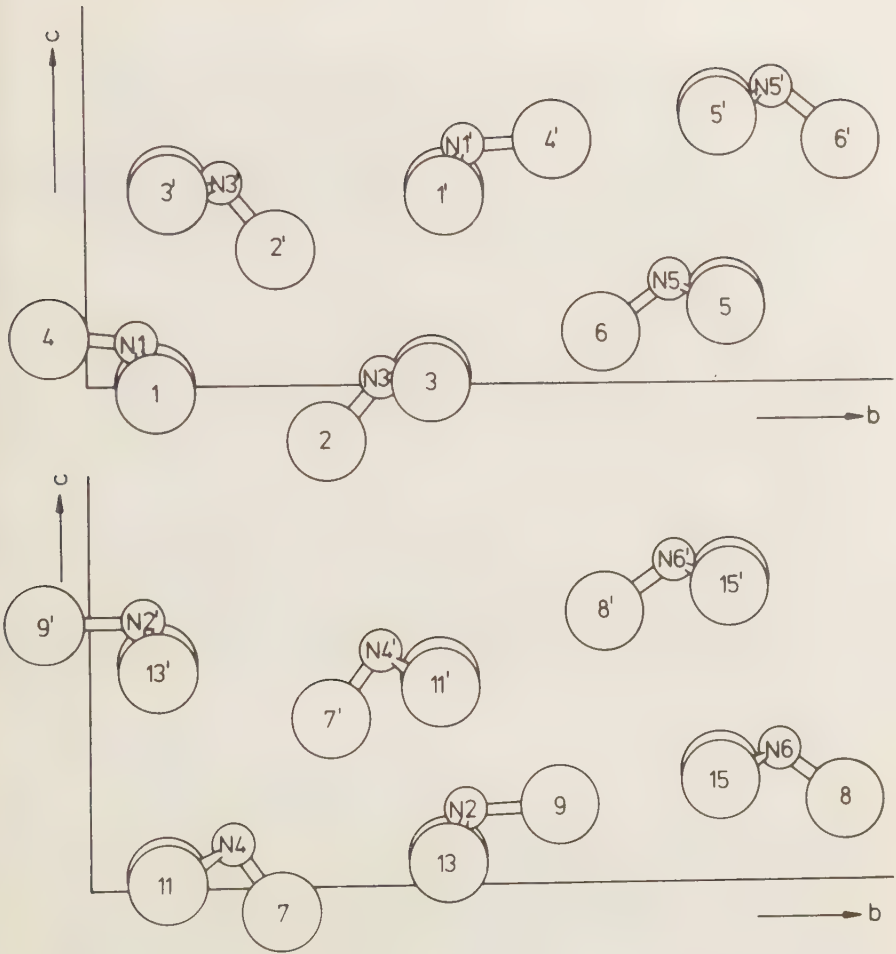


Abb. 11 Vergleich der beiden Teilstrukturen

oben: Teilstruktur 1 (wie bisher besprochen)

unten: Teilstruktur 2

Durch Verschieben in Richtung der c -Achse um ca. $1/2 c$ lassen sich diese beiden zur Deckung bringen. Es deckt sich dann Cl 3' mit Cl 11, Cl 2' mit Cl 7, Cl 1' mit Cl 13, Cl 4' mit Cl 9 usw.

mit der ersten Teilstruktur vom prinzipiellen Aufbau her identisch. Beide Teilstrukturen lassen sich fast vollständig zur Deckung bringen, wenn man die erste Elementarzelle um etwa $1/2 c$ in Richtung der c -Achse verschiebt. Ein genauer Betrag läßt sich nicht angeben, was wohl auf die noch nicht ganz exakten Atomkoordinaten zurückzuführen ist, die bei der Verschiebung einen gewissen Spielraum freilassen. Von den voneinander unabhängigen sechs Cl- und drei N-Atomen jeder Teilstruktur läßt sich dann jeweils nur ein Cl-Atom nicht genau zur Deckung bringen.

Im Zusammenhang mit dem Auftreten dieser zwei Teilstrukturen soll eine Besonderheit erwähnt werden, die allerdings noch einer endgültigen Klärung bedarf. Bei der Indizierung der Reflexe treten in der nullten Schichtlinie (Drehachse $[001]$) einige, allerdings wenige und dazu schwache Reflexe auf, die teilweise die aufgestellten Auslöschungsgesetze durchbrechen, oder überhaupt ganz andere h -Werte besitzen, als nach dem Bragg'schen Gesetz mit den hier angegebenen Gitterkonstanten möglich sein sollte. Dieser Effekt und die Lage dieser Reflexe wurde schon früher beschrieben (8). Obwohl eine endgültige Erklärung bis jetzt noch nicht möglich war, kann man doch sagen, daß diese Reflexe wahrscheinlich eng mit der ungeordneten Struktur des NCl_3 zusammenhängen und eine Art Überstrukturreflexe darstellen. Da sich in dieser Schichtlinie alle Reflexe zumindest in ihrer Lage (nicht ganz in ihrer Intensität) nach 60° Grad wiederholen und eine pseudohexagonale Symmetrie vortäuschen, gilt dies auch für die Überstrukturreflexe.

3.6.2. Die thermische Bewegung der N- und Cl-Atome

Die in Tabelle 4 angeführten isotropen Temperaturfaktoren zeigen für alle N und alle Cl-Atome ungefähr den gleichen Wert. Das sollte auch erwartet werden, denn der Aufbau der Struktur aus einzelnen, isolierten NCl_3 -Tetraedern bringt es mit sich, daß alle vergleichbaren Atome etwa die gleiche Umgebung besitzen. Wenn dagegen die Cl-Atome 6 und 8 einen geringfügig höheren Temperaturfaktor besitzen, so wird das wahrscheinlich seinen Grund in der vereinfachten Absorptionskorrektur haben, die nicht ganz unabhängig von den Temperaturfaktoren ist. Eine weitere Verfeinerung ist dadurch möglich, daß man anstelle des isotropen Temperaturparameters B einen Tensor β mit sechs Koeffizienten einführt, der die Anisotropie der thermischen Bewegung berücksichtigt (Tab. 4).

3.7. Diskussion

3.7.1. Diskussion der intramolekularen Abstände und Winkel

Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist es jetzt möglich, eine bis jetzt noch verbliebene Lücke in der Aufklärung der Struktur des Stickstofftrichlorids zu schließen. Nach der Vermessung des NCl_3 durch Elektronenbeugung im gasförmigen Zustand und der Aufnahme von IR- und Ramanspektren des gelösten NCl_3 wurde nun auch der Aufbau der festen, kristallinen Substanz untersucht und im Wesentlichen geklärt. Der pyramidale Aufbau des Moleküls (sp^3 -Hybridisierung am Stickstoff mit geringen Abweichungen vom Tetraederwinkel), wie er auch schon bei den oben erwähnten Arbeiten ermittelt wurde, konnte eindeutig bestätigt werden. Ein Vergleich der Atomabstände und der Bindungswinkel in den verschiedenen Aggregatzuständen zeigt grundsätzliche Übereinstimmung (Tabelle 6).

Abstand bzw. Winkel	Art der Untersuchungsmethode		
	Elektronenbeugung (gasförmig) (4)	IR/Ramanspektren (fl./Lösung) (2)	Röntgenstrukturanalyse (f.) ⁺
N - Cl	1,759 - 1,761 Å	1,72 Å	1,74 Å
Cl - Cl	2,82 - 2,83 Å	-----	2,77 Å
Cl - N - Cl	106 - 107 °	108 °	105 °

⁺ Mittelwerte (s. Text)

Tab. 6 Vergleich der Atomabstände und -winkel von mit verschiedenen Methoden untersuchtem NCl_3

Bei den Werten aus IR- und Ramanmessungen wurden diejenigen Abstände und Winkel verwendet, die die Autoren zur Berechnung der Kraftkonstanten angenommen haben und die dabei die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ergaben.

Bei der Betrachtung der N-Cl-Abstände und der Cl-N-Cl-Winkel muß berücksichtigt werden, daß es auf Grund der beschränkten Qualität der Röntgenaufnahmen und der zusätzlichen Ungenauigkeit durch Fehlordnung und Zwillingsbildung und dem dadurch resultierenden Einfluß besonders auf die Lagen der N-Atome möglich sein kann, daß diese Lagen noch recht ungenau sind. Dies bedeutet eine relativ große Streuung in den Werten der N-Cl-Abstände um $\pm 0,06$ Å. Besonders groß ist die Abweichung beim Stickstoffatom N5, welches innerhalb des Moleküls sowohl einen verhältnismäßig großen, als auch kleinen N-Cl-Abstand besitzt (1,81 Å und 1,673 Å). Dieser Fehler könnte durch eine geringe Verschiebung in Richtung der y-Koordinate leicht behoben wer-

den und soll deshalb in der folgenden Diskussion vorerst nicht betrachtet werden, zumal auch der entsprechende Bindungswinkel aus der Reihe fällt.

Zum Vergleich sollen hier noch einige weitere N-Cl-Bindungslängen aus verschiedenen N-Cl-Verbindungen aufgeführt werden (Tabelle 7).

Verbindung	Aggregatzustand	Bindungslängen N-Cl [$\text{\AA}$]	
$(\text{CH}_3)_2\text{NCl}_2$	gasförmig	1,74 (20)	1,75 (21)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	"	1,77 (20)	1,75 (21)
HNCl_2	"	<u>1,76</u> (22)	
H_2NCl	"	<u>1,77</u> (22)	1,75 (23)
F_2NCl	"	1,73 (24)	<u>1,7</u> (25)
FNCl_2	"	<u>1,7</u> (25)	
F_2SNCl	"	1,72 (26)	
OCNCl	"	1,688 (27)	1,700 (28)
OSNCl	"	<u>1,77</u> (29)	1,70 (30)
O_2NCl	"	1,83 (31)	1,84 (32)
ONCl	"	1,97 (33)	1,95 (34, 35)
Cl_3VNCl	fest	1,59 (36)	
$(\text{BN})_3\text{Cl}_6$	fest	1,73 (37)	

Tab. 7 N-Cl-Bindungslängen einiger Verbindungen. Die unterstrichenen Werte wurden abgeschätzt; Literaturstelle in Klammern

Auch diese Werte stehen mit den obigen Ergebnissen in vernünftiger Beziehung. Es sieht so aus, als ob die Substitution von Cl durch H nur einen geringen Einfluß auf die Bindungslänge besitzt, während bei Molekülen wie NOCl ganz beträchtliche Abstandsveränderungen auftreten. Eine eingehende Diskussion der Gründe, die zu Veränderungen der N-Cl-Bindungslängen führen, ist bei Höhne, Jander, Knuth und Schlegel (37) zu finden.

Einen indirekten Beweis dafür, daß die Atomlagen im Detail noch nicht endgültig sind, und daß im vorhandenen Datenmaterial noch etwas mehr an Informationen steckt als in Tabelle 5 zum Ausdruck kommt, liefert die Mittelwertbildung aller Abstände und Winkel in einer Elementarzelle. Denn unabhängig davon, ob man diese Mittelwertbildung über alle Abstände und Winkel beider Teilstrukturen durchführt oder nur eine Struktur für sich betrachtet, kommt man fast zu den gleichen Werten. Das Gleiche gilt für die Betrachtung spezieller Abstände und Winkel, z.B. für die Mittelwertbildung über alle N-Cl-Abstände parallel zur b-Achse (für je-

die einzelne Teilstruktur genauso wie über beide Strukturen gemittelt), oder es gilt für alle Winkel, die durch ein N-Atom und die zwei Cl-Atome, die symmetrisch zur Spiegelebene liegen, gebildet werden. Dies ist auch der Fall, wenn man die jeweiligen Extremwerte (besonders beim Stickstoff N 5) mit in die Betrachtung einbezieht. Die verschiedenen, so gebildeten Mittelwerte betragen für die N-Cl-Abstände $1,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$, für die Cl-Cl-Abstände $2,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und für die Cl-N-Cl-Winkel $105 \pm 2 \text{ Grad}$. Daraus ist zu schließen, daß in der NCl_3 -Struktur nicht verschiedene N-Cl-Abstände und innermolekulare Winkel vorhanden sind, sondern wahrscheinlich in allen Molekülen ziemlich einheitliche Werte, die nur auf Grund der verschiedenen schon oben erwähnten Faktoren um einen bestimmten Betrag streuen. In Tabelle 6 wurden daher in der letzten Spalte diese arithmetischen Mittel aus allen Einzelwerten beider Teilstrukturen aufgeführt.

In Tabelle 5 sind auch einige (die kürzesten) intermolekulare Abstände aufgeführt. Es zeigt sich, daß alle Abstände bis auf zwei ($\text{Cl } 1''(\text{m})-\text{Cl } 4''$ und $\text{Cl } 1''(\text{m})-\text{Cl } 1''$) größer oder gleich dem van der Waals'schen Abstand sind ($3,6 \text{ \AA}$). Dies spricht dafür, daß diese beiden Abstände 'Ausreißer' sind und keine Brückenbindung stattfindet. Da dieser Abstand zwischen zwei Molekülen auftritt, die symmetrisch zueinander liegen (Symmetriezentrum), und damit nicht unabhängig voneinander sind, bedeutet das, daß dieses Molekül als Ganzes geringfügig verschoben werden müßte (s. Tabelle 9).

3.7.2. Diskussion der Kristallstruktur des NCl_3 mit verwandten Verbindungen

Es ist sehr interessant, einen Vergleich der Kristallstruktur des Stickstofftrichlorids mit der von Verbindungen durchzuführen, die ähnlich NCl_3 zusammengesetzt sind, in denen aber wechselweise Stickstoff oder Chlor durch andere Atome ersetzt worden sind.

Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise die Borhalogenide BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Im Gegensatz zum NCl_3 sind diese planar trigonal gebaut und kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem ($\text{P6}_3/\text{m}$) (39,40). Der Grund für das unterschiedliche Kristallsystem könnte in dem fehlenden Dipolmoment des planaren BX_3 zu suchen sein.

Dieser Unterschied im Dipolmoment wurde zumindest von Kawaguchi, Takashina, Tanaka und Watanabe (41) als einer der Gründe genannt, die in der Verbindungsklasse CHX_3 einen Wechsel vom rhombischen Kristallsystem des CHCl_3 (42) (Raumgruppe Pnma) zum hexagonalen Kristallsystem des CHBr_3 (41) und CHJ_3 (43) (Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$ bzw. P6_3) bewirken. Durch das Dipolmoment wird nämlich die Gitterenergie beeinflusst. Für Chloroform stellten Kawaguchi et al. die berechnete Gitterenergie der tatsächlichen orthorhombischen Struktur der Gitterenergie einer hypothetischen hexagonalen Struk-

tur gegenüber, die analog der Struktur des Bromoforms aufgebaut sein sollte. Wenn auch die Dispersions- und Abstoßungskräfte in beiden Gittertypen die dominierende Rolle spielen und die aus diesen Kräften resultierende Gitterenergie für die rhombische Struktur schon leicht begünstigt ist, so tritt im rhombischen Kristallsystem noch eine zusätzliche Dipol-Dipol-Kopplung auf, die eine weitere Vergrößerung der Gitterenergie im Vergleich zum hexagonalen System bewirkt. Die Gesamtenergiedifferenz beträgt nach (41) 25 kcal/Mol. Eine zusätzliche Vergrößerung der Gitterenergie auf Grund von Halogen-Halogen-Kontakten, die sich zum Beispiel beim Bromoform ausbilden können und dort der wesentliche Grund sind, warum Bromoform hexagonal kristallisiert, ist beim Chloroform nicht gegeben. Chlor ist nicht in der Lage, so starke intermolekulare Kontakte auszubilden wie Brom. Darauf wird noch später einzugehen sein.

In Abbildung 12 wird das Strukturmodell von Chloroform in verschiedenen Projektionen gezeigt, in welchen man auch die Dipol-Dipol-Kopplung gut erkennen kann. Die Kristallstruktur setzt sich aus isolierten CHCl_3 -Tetraedern zusammen, die alle auf den beiden in der Raumgruppe vorhandenen Spiegelebene liegen. Das Kohlenstoff-, das Wasserstoff- und ein Chloratom liegen direkt auf der Symmetrieebene, was auch schon aus der Eigensymmetrie des Moleküls folgt. Die Orientierung zweier in Abbildung 12-1 und 12-2 in der Richtung der b-Achse nebeneinander liegender Moleküle ist antiparallel, d.h. die Dipolmomente sind entgegengesetzt gerichtet. Ähnliches gilt für die CHCl_3 -Moleküle, die etwas versetzt in Richtung der a-Achse übereinanderliegen (s. Abbildung 12-2 und 12-3).

Bei der Betrachtung der Kristallstrukturen von NCl_3 und CHCl_3 erkennt man eine verblüffende Übereinstimmung zwischen diesen beiden Verbindungen. Mit geringfügigen Unterschieden kann man sich das CHCl_3 -Modell aus dem Strukturmodell des NCl_3 abgeleitet denken, indem man teilweise die entsprechenden N-Atome durch die isoelektronischen CH-Gruppen ersetzt, wobei das Kohlenstoffatom die Stelle des Stickstoffatoms einnimmt. Allerdings liegt beim CHCl_3 keine ungeordnete Struktur vor. Außer der ähnlichen Anordnung der Moleküle zueinander gibt es noch weitere Übereinstimmungen. Die Raumgruppen des CHCl_3 (Pnma) und des NCl_3 (Pmcn) sind äquivalent und lassen sich durch Vertauschen der Achsenbenennung ineinander überführen.

Es entsprechen sich:

Chloroform

$a' = 7,485 \text{ \AA}$

$b' = 9,497 \text{ \AA}$

$c' = 5,841 \text{ \AA}$

$N = 4$

Stickstofftrichlorid

$c = 7,53 \text{ \AA}$

$a = 9,13 \text{ \AA}$

$b = 16,38 \text{ \AA} (= ca. 3c')$

$N = 12$

Tab. 8 Achsenaufstellung von Chloroform und Stickstofftrichlorid

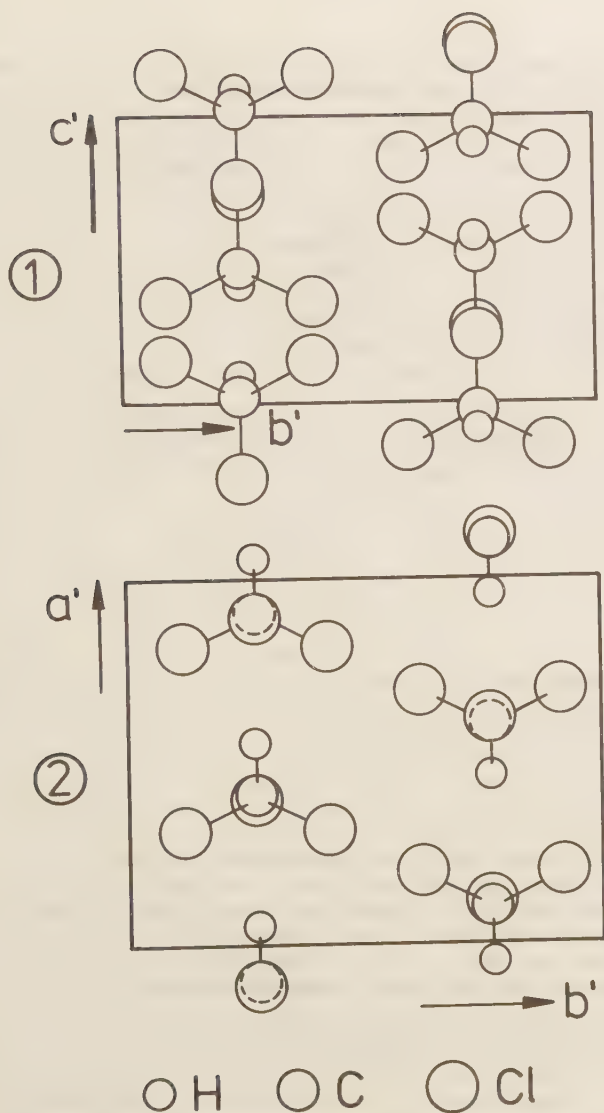


Abb. 12a Kristallstruktur von CHCl_3

- 1) Projektion nach $[100]$
- 2) Projektion nach $[001]$

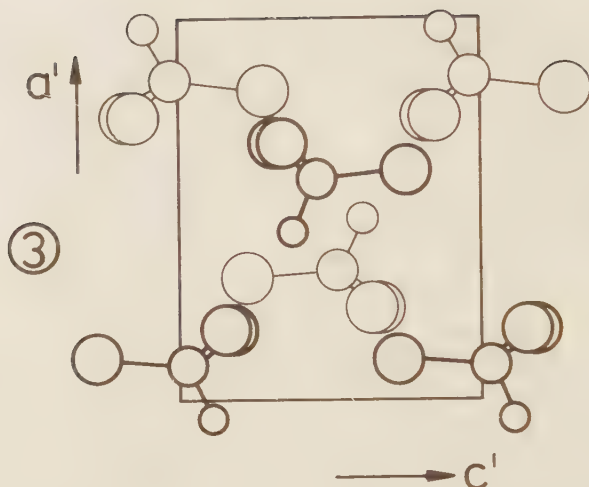


Abb. 12b Kristallstruktur von CHCl_3

3) Projektion nach 10101

Man erkennt, daß sich die Abmessungen der Elementarzellen nur geringfügig unterscheiden. Berücksichtigt man noch, daß die c' -Achse des Chloroforms ungefähr ein Drittel der b -Achse des Stickstofftrichlorids beträgt, so entsprechen sich auch noch die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ($4 = 12:3$). Auch die inneratomaren Abstände und Winkel sind ungefähr miteinander vergleichbar:

	Chloroform		Stickstofftrichlorid
C - Cl	$1,75 \pm 0,015 \text{ \AA}$	N - Cl	$1,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$
Cl - Cl	$2,86 \pm 0,01 \text{ \AA}$	Cl - Cl	$2,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$\angle$ Cl - C - Cl	$109 \pm 2 \text{ Grad}$	$\angle$ Cl - N - Cl	$105 \pm 2 \text{ Grad}$

Tab. 9 Vergleich der Abstände und Winkel innerhalb der Moleküle Chloroform und Stickstofftrichlorid

Die angegebenen Fehler beim NCl_3 wurden auf Grund der Mittelwertbildung angenommen (s. Text).

Die oben angedeuteten Unterschiede zwischen den beiden Kristallstrukturen lassen sich am besten beim Vergleich der Abbildungen 10 und 12-3 erkennen. Die in Abbildung 12-3 im Vordergrund liegenden CHCl_3 -Moleküle (stark gezeichnet) und die entsprechenden durch die Diagonalegleitspiegelebene erzeugten Moleküle im Hintergrund liegen nicht, wie es beim NCl_3 (Abbildung 10) der Fall ist, in der Projektion hintereinander, sondern sind noch zusätzlich seitlich verschoben. Interessant ist jedoch, daß gerade diese Moleküllagen des Chloroforms den vergleichbaren Lagen des Stickstofftrichlorids in der zweiten Teilstruktur entsprechen. Eine Kombination der im Vordergrund liegenden NCl_3 -Moleküle der einen Teilstruktur mit den im Hintergrund liegenden Molekülen der zweiten Teilstruktur des Stickstofftrichlorids ergibt also im Wesentlichen den Aufbau der Struktur des Chloroforms.

Diese sehr weitgehende Übereinstimmung zwischen NCl_3 und CHCl_3 im Kristallaufbau legt es nun nahe, die Struktur des NCl_3 auch mit Hilfe der Dipol-Dipol-Kopplung zu deuten. Wenn man dem NCl_3 ein Dipolmoment von $0,6 \pm 0,2$ D zuordnet (44), was allerdings in der Literatur noch sehr umstritten ist, so kann man die antiparallele Einstellung der NCl_3 -Tetraeder verstehen, da dies mit einer Vergrößerung der Gitterenergie verbunden ist. Man kann aber auch umgekehrt vorgehen und auf Grund dieser Struktur die Existenz eines Dipolmomentes beim Stickstofftrichlorid postulieren.

Geht man vom CHCl_3 zum CHBr_3 (CHJ_3) über, so verändert sich, wie oben schon erwähnt, das Kristallsystem und damit die gegenseitige Anordnung der CHX_3 -Moleküle. Der Grund liegt wohl darin, daß Bromoform und Jodoform zwar ein ähnliches Dipolmoment wie Chloroform besitzen, daß aber der zusätzliche Energiegewinn durch Dispersionskräfte bei der hexagonalen Anordnung wesentlich größer ist und den Energiegewinn aus der Dipol-Dipol-Kopplung, die sich besser im rhombischen System einstellen könnte, übertrifft. Auch die geringfügig stärkeren Abstoßungskräfte im hexagonalen System werden dadurch leicht kompensiert. Innerhalb dieser Bromoform- und Jodoformstruktur kommen im Gegensatz zum NCl_3 und CHCl_3 intermolekulare Halogenabstände vor, die kleiner als die entsprechenden van der Waals'schen Abstände sind. Sehr kurze $\text{Br} \dots \text{Br}$ -Kontakte kann man zwischen Molekülen beobachten, die seitlich nebeneinander in einer Ebene senkrecht zur c-Achse liegen. Man hat es also nicht mehr mit isolierten Molekülen zu tun, sondern die Moleküle, die auf einer Ebene senkrecht zur c-Achse liegen, erscheinen als zweidimensionales Netzwerk (Schichtstruktur).

Zu einem zusätzlichen Verständnis der Unterschiede zwischen der Kristallstruktur von CHCl_3 einerseits und CHBr_3 , CHJ_3 andererseits gelangt man, wenn man die Kristallstrukturen von festem Chlor, Brom und Jod heranzieht. Diese bilden ebenfalls eine Schichtstruktur mit $\text{X} \dots \text{X} - \text{X}$ -Kontakten, die vom Chlor über Brom zum Jod immer stärker werden. Innerhalb einer Schicht sind die Achsen von

zwei p-Orbitalen der Halogene zu den nächsten Nachbarn ausgerichtet, während das dritte p-Orbital senkrecht zur Schicht liegt (45). Eine der drei p-Funktionen ist nur mit einem Elektron besetzt und bewirkt damit die Verknüpfung zweier Atome zu einem Molekül. Alle anderen p-Orbitale sind durch ein Elektronenpaar besetzt und stehen in Wechselwirkung mit freien d-Orbitalen benachbarter Moleküle. Je kürzer der Abstand zwischen zwei Atomen verschiedener Moleküle ist, umso stärker treten π -Bindungen zwischen freien d-Zuständen des einen Atoms und p-Elektronenpaaren des anderen in Erscheinung. Die Möglichkeit einer solchen Wechselwirkung steigt in der Reihe Cl, Br, J und ist damit besonders beim Jodoform und Bromoform vorhanden, während Chloroform und auch NCl_3 diese Kontakte nicht aufweisen.

Trotzdem besteht auch zwischen NCl_3 und CHBr_3 eine gewisse, wahrscheinlich mehr zufällige, Beziehung, denn beide Strukturen sind ungeordnet. Nach den Autoren ist dies beim Bromoform darauf zurückzuführen, daß bei den beiden möglichen Anordnungen der Moleküle die Gitterenergie durch ein Minimum geht und etwa gleich groß ist. Dies ist wahrscheinlich auch beim NCl_3 der Fall, denn in beiden Teilstrukturen liegt die gleiche Gittergeometrie vor, und damit sind auch alle Abstände zwischen äquivalenten Atomen beider Teilstrukturen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Aus der Betrachtung des Aufbaus beider Elementarzellen (Abbildung 11) folgt, daß es beim Wachsen des Kristalls zwei völlig gleichberechtigte Orientierungsmöglichkeiten für das anzulagernde NCl_3 -Molekül in Richtung der c-Achse gibt.

In Abbildung 13 ist eine Elementarzelle (Projektion nach $[100]$) einer der zwei Teilstrukturen gezeichnet (Schicht 1 und 2). Lagert sich nun beim Wachsen des Kristalls in Richtung $[001]$ die dritte Schicht an, so kann das auf zwei Arten geschehen. Man kann hierbei davon ausgehen, daß die Atome 1, 3 und 5 der einen Teilstruktur ungefähr die gleichen Plätze innerhalb einer Elementarzelle besetzen, wie die Atome 11, 13 und 15 der anderen Teilstruktur (s. Abb. 11). Diese Plätze sind also in der dritten Schicht beim weiteren Aufbau auf jeden Fall festgelegt. Die Frage ist jetzt nur, wie sich die weiteren Atome eines Moleküls in diese Schicht einfügen: Orientieren sich die NCl_3 -Moleküle mit dem dritten Cl-Atom nach den Lagen 2, 4 und 6 (dann würde die sich neu bildende Elementarzelle genauso aufgebaut sein wie die alte), oder nach den Lagen 7, 8 und 9 (gestrichelt eingezeichnet; in diesem Falle liegt der Grundbaustein einer ungeordneten Struktur vor)? Da diese Stellen aber energetisch ziemlich gleichwertig sein sollten (die Umgebung ist in beiden Lagen fast identisch), werden einmal die Lagen 2, 4 und 6, das andere Mal die Lagen 7, 8 und 9 besetzt. Dies geschieht völlig statistisch. Durch die Besetzung einer einzigen dieser möglichen Atomlagen sind natürlich alle anderen Lagen innerhalb einer Elementarzelle festgelegt, d.h. also auch der Aufbau der

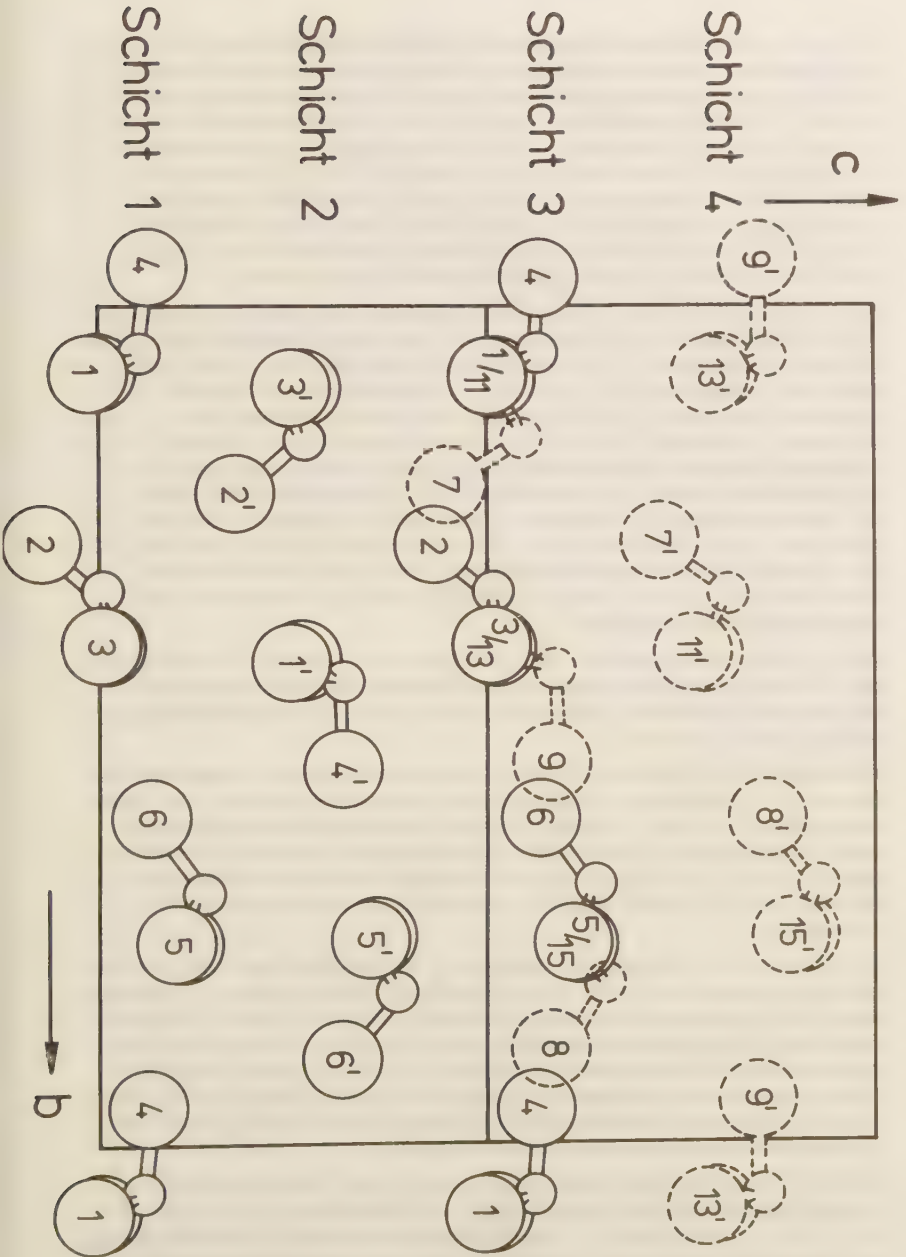


Abb. 13 Schematische Darstellung der Orientierungsmöglichkeiten zweier Elementarzellen des NCl_3 zueinander

vierten Schicht (in der Abbildung 13 wurde ein Wechsel der Struktur angenommen). Bei dem Aufbau der übernächsten Elementarzelle sind wiederum beide Möglichkeiten gegeben. Man kann die Struktur des NCl_3 also so beschreiben, als ob in der a,b-Ebene eine einheitlich gebaute Schicht vorliegt (auch in Bezug auf die Nachbar-elementarzellen). Die Schichtdicke in Richtung [001] ist nur durch die Statistik der Anlagerung festgelegt. Eine Abwechslung des Gitteraufbaus durch die beiden Teilstrukturen in den anderen Achsenrichtungen ist nicht möglich, da sich dann die einzelnen Moleküle an der Grenzschicht zwischen zwei Elementarzellen stören.

Ein Vergleich der NCl_3 -Struktur mit anderen Halogenverbindungen läßt sich nur sehr schwer durchführen. Die Kristallstruktur vom leichter flüchtigen NF_3 ist noch nicht untersucht worden, NBr_3 ist noch nicht bekannt und NJ_3 ist nur in Verbindung mit Donoraddukten wie NH_3 , Pyridin, Chinolin und Urotropin etc. bekannt. Trotzdem ist es sehr interessant, diese Addukt-komplexe dem NCl_3 gegenüberzustellen. Diese haben nämlich die Eigenschaft, im Gegensatz zu dem hier beschriebenen NCl_3 , nicht als isolierte Moleküle, sondern in Form von unendlichen, über gemeinsame Jodatome verknüpften Tetraederketten aufzutreten (46). Die Fähigkeit zur Kettenbildung beruht auf dem Bestreben positiv polarisierter Jodatome, über freie Elektronenpaare mit den N-Atomen Bindungen einzugehen.

Geht man nun zum Vergleich von NCl_3 weiter zu anderen Verbindungen, in denen das Stickstoffatom durch andere Elemente der fünften Hauptgruppe ersetzt ist, so gelangt man zu den Verbindungen PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 und BiCl_3 .

Vom festen PCl_3 ist noch keine Kristallstruktur bekannt, lediglich eine andere P-(Halogenid)₃-Verbindung ist untersucht worden, das Phosphortriiodid PJ_3 (47), dessen Struktur ist aus Molekülen aufgebaut, die in der gleichen Art angeordnet sind wie beim Jodoform. Die Raumgruppe ist C_{6v} . Die Gründe für diese Molekülanordnung sollten die gleichen sein wie beim Jodoform, nämlich die Ausbildung von J-J-Kontakten.

Es wäre natürlich jetzt sehr interessant, die Struktur des PCl_3 im Vergleich zu betrachten; ob im PCl_3 analog dem NCl_3 und SbCl_3 überhaupt keine intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen, oder sich schon wie beim BiCl_3 intermolekulare Brückenbindungen zwischen dem Metallatom und den Chloratomen ausbilden. Nimmt man einen gleichsinnigen Übergang im Verhalten des N zum P und weiter zum As, Sb und Bi, sollte man sowohl beim PCl_3 wie auch beim AsCl_3 keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen erwarten.

BiCl_3 (48) kristallisiert orthorhombisch ($N = 4$), besitzt ähnliche Achsenlängen wie Stickstofftrichlorid und Chloroform ($a = 7,641 \text{ \AA}$, $b = 9,172 \text{ \AA}$, $c = 6,291 \text{ \AA}$), liegt aber nicht wie diese in der Raumgruppe Pnma bzw. Pmcn vor, sondern in der dazu azentrischen Raum-

gruppe $Pn2_1a$. $SbCl_3$ und β - $SbBr_3$ dagegen besitzen die höhere Symmetrie $Pbnm$ (49, 50). Die verzerrt pyramidal gebauten Moleküle des $BiCl_3$ liegen ebenfalls auf den beiden Spiegelebenen und ebenfalls in antiparalleler Anordnung. Jedoch liegen die $BiCl_3$ -Moleküle hier so dicht gepackt, daß jedes Bi -Atom neben seinen drei Hauptvalenzen noch weitere fünf Brückenbindungen zu Chloratomen der benachbarten Moleküle ausbilden kann. Wismut ist im Gegensatz zum C im $CHCl_3$ und N im NCl_3 zu solchen Brückenbindungen in der Lage, da es freie d -Orbitale mit genügend tief liegender Energie besitzt. Durch diese Brückenbindung wird auch erklärt, wieso die Elementarzelle etwa die gleichen Abmessungen besitzt wie die des Chloroforms und die c -Achse nur wenig größer ist als $b/3$ des Stickstofftrichlorids (die anderen Achsenlängen sind fast gleich lang), obwohl Bi wesentlich größere Kovalenz- und van der Waals'sche Radien besitzt als C und N . Die starken Brückenbindungen bewirken das starke Schrumpfen der Zelle. β - $SbCl_3$ besitzt eine größere Elementarzelle, obwohl Sb einen kleineren Kovalenzradius hat als Bi und obwohl β - $SbCl_3$ denselben grundsätzlichen Aufbau wie $BiCl_3$ besitzt. Der Grund hierfür liegt darin, daß Sb keine Brückenbindungen zu den Cl -Atomen ausbildet (oder wenn, wie andere Autoren meinen (48), dann im Vergleich zu Bi nur sehr schwache).

4. IR-spektroskopische Untersuchungen an festem Stickstofftrichlorid

4.1. IR-Banden des Stickstofftrichlorids, gelöst in n-Hexan

Neben der Strukturaufklärung des Stickstofftrichlorids mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an festem NCl_3 durchgeführt. Von Bayersdorfer, Engelhardt, Höhne, Fischer und Jander (2, 2a) und auch anderen Autoren (3a, 3b) existieren Arbeiten, die sich mit IR- und Ramanmessungen an NCl_3 in Lösungen von n-Hexan und Tetrachlorkohlenstoff befassen. Als Ergebnis dieser Arbeiten zeigten sie, wie eingangs schon erwähnt, daß das NCl_3 -Molekül als flache dreizählige Pyramide vorliegt mit dem Stickstoffatom an der Spitze und der Symmetrie C_{3v} . Die in diesen Veröffentlichungen angegebenen Lagen der IR-Banden und deren Zuordnung sind in Tabelle 10 zusammengefaßt (aus (2)):

Zuordnung Symmetrie C_{3v}	Wellenzahlen (cm^{-1})	Intensität
$\nu_3(\text{E})$	643	stst
$\nu_2 + \nu_4$	608	sh
$\nu_1(\text{A}_1)$	540 - 520	w
$\nu_3 - \nu_4$	385	w
$\nu_2(\text{A}_1)$	349	w
$\nu_4(\text{E})$	258	m

Tab. 10 Zuordnung, Wellenzahlen und Intensitäten der IR-Banden von NCl_3 (gelöst in n-Hexan) nach (2)

Da das hier verwendete Stickstofftrichlorid nach einem etwas anderen Verfahren hergestellt wurde als bei Jander (s. Abschnitt 1), wurde zum Vergleich etwas von diesem neu hergestellten NCl_3 in n-Hexan gelöst und ein IR-Spektrum dieser Lösung am Beckman-Spektrometer IR 10 von 300 bis 600 cm^{-1} in Polyäthylenküvetten vermessen. Dieses Spektrum findet man in Abbildung 2; man sieht, daß es sich offensichtlich um die gleiche Substanz wie bei Jander handelt.

4.2. IR-Messungen

4.2.1. Meßzelle und Durchführung der Messungen

Um nun mit dieser Substanz die erforderlichen Messungen bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, war es notwendig, analog wie bei den Röntgenaufnahmen eine besondere Meßküvette zur Verfügung zu haben, die die Luftfeuchtigkeit fernhält und das Vereisen verhindert. Für diesen Zweck eignet sich ausgezeichnet eine von L. Bay-

ersdorfer entworfene und von R. Minkwitz weiterentwickelte Tieftemperatur-IR-Zelle. Diese Zelle (Abbildung 14, genaueres s. (51)) besteht aus einem vakuumdicht verschließbaren Metallgehäuse -4-, das zwei Fenster -6- besitzt für den Ein- und Austritt der IR-Strahlung und das zwischen diesen Fenstern einen durchbohrten und kühlbaren Metallblock -2- enthält.

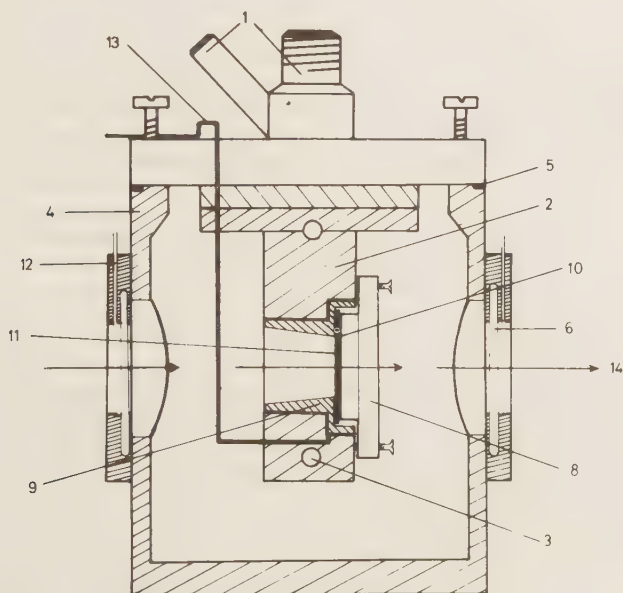


Abb. 14 Tiefkühlzelle aus Aluminium für IR-Messungen

- 1- Kühlschluß (Zu- und Ableitung)
- 2- Aluminiumkühlblock
- 3- Kühlkanal
- 4- Gehäuse aus Aluminium
- 5- Dichtungsring
- 6- Außenfenster
- 8- Klemmring
- 9- Halterungsring
- 10- Innenfenster aus IR-durchlässigem Material
- 11- Substanzprobe
- 12- Runddüse zum Spülen der Außenfenster
- 13- Thermoelement
- 14- Strahlengang des IR-Lichts

In der Bohrung des Metallblocks können ein Halterungsring -9- aus Kupfer festgeschraubt und darin nun die Preßlinge aus dem geeigneten Fenstermaterial eingelegt werden -10-, dazwischen kommt dann die Substanz -11-. Außerdem führt durch diesen Metallblock noch eine Leitung -3-, durch die beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen ein Strom von kaltem flüssigen oder gasförmigen Stickstoff geblasen werden kann. Die Schwierigkeit bestand nun darin, das Stickstofftrichlorid in möglichst gleichmäßiger Schichtdicke und möglichst ohne Vereisung sowohl der inneren als auch der äußeren Fenster in diese Zelle zu bringen. Deshalb wurden bis zum Beginn der eigentlichen Messung die beiden äußeren Fenster aus IR-durchlässigem Material (Polyäthylen, NaCl, CsBr ...) ersetzt durch zwei Fenster aus Plexiglas, wobei das eine Fenster eine kleine Durchbohrung in der Mitte besaß, die mit Tesafilm fast völlig zugeklebt war. Die äußeren Fenster wurden jeweils mit einem Film aus zähflüssigem Vakuumfett an der Zelle befestigt. Nachdem die ganze Zelle um 90° gedreht und in einen durchsichtigen, mit trockenem Stickstoff gespülten Plastiksack gesteckt worden war (Abbildung 15), wurden die Anschlüsse -9- und -10- (in Abb. 15), die zu einer Kanne mit flüssigem Stickstoff führten, angeschraubt. Durch einen in der Zeichnung nicht aufgeführten Hahn wurde das Innere der ganzen Zelle mit gereinigtem Stickstoff gespült. Durch das winzige Loch, das durch den Tesafilmstreifen freigelassen worden war, konnte der Überdruck aus der Zelle durch das Außenfenster entweichen und die mit Feuchtigkeit beladene Luft verdrängen. Dann wurde die Kühlung angestellt und mit Hilfe eines Regelgerätes -12- und eines durch eine Bohrung in den Kühlblock eingeführten Thermoelements -11- die gewünschte Temperatur eingestellt. Die schematische Darstellung der Apparatur ist in Abbildung 15 skizziert.

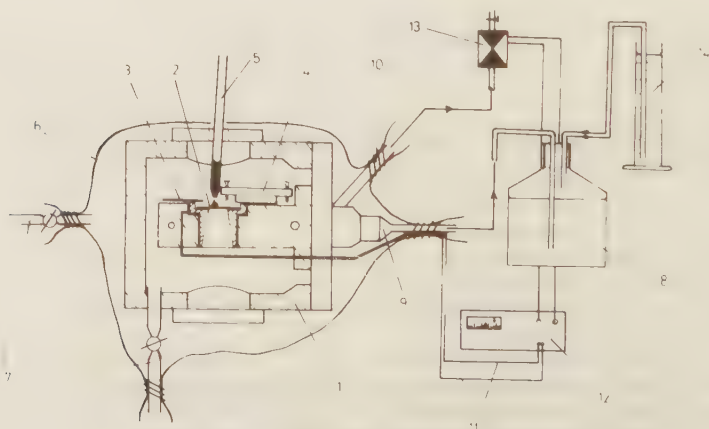


Abb. 15 Schematischer Aufbau zum Füllen der IR-Zelle

Legende zu Abb. 15

- 1- Tiefkühlzelle aus Aluminium
- 2- unteres inneres Fenster
- 3- oberes inneres Fenster
- 4- Klemmring
- 5- Pipette zum Einfüllen des fl. NCl_3
- 6- durchsichtiger Plastiksack
- 7- N_2 -Einleitungen zum Spülen des Zelleninneren und des Plastiksacks
- 8- Kanne mit flüssigem Stickstoff
- 9- Zuleitung des Kühlgases
- 10- Ableitung des Kühlgases
- 11- Thermoelement
- 12- Regelgerät
- 13- Magnetventil
- 14- Wassersäule zur Beibehaltung eines konstanten Drucks in der Stickstoffkanne

Nachdem eine Temperatur von ca. -70°C erreicht war, wurde der äußere Plastiksack kurz eingeritzt, durch den dadurch entstandenen Schlitz eines der äußeren Plexiglasfenster entfernt und der Stickstoffgegenstrom aus der Zelle verstärkt; jetzt konnte keine Feuchtigkeit mehr eindringen und es konnten mit der Pipette 1 oder 2 Tropfen NCl_3 auf das innere Fenster gebracht werden. Das zweite der beiden Polyäthylenfenster lag bis jetzt auf dem Kühlblock und wurde nun mit einer Pinzette auf das erste Fenster mit NCl_3 geschoben. Durch einige leichte Drehungen der Polyäthylenfolien konnte das NCl_3 einigermaßen gleichmäßig verteilt werden. Beide Folien wurden dann durch einen Metallring zusammengepreßt. Nachdem das äußere Plexiglasfenster wieder aufgelegt und auch der Schlitz im Plastiksack wieder verklebt worden war, konnte die Kühlung jetzt voll aufgedreht und das NCl_3 auf der Folie festgefroren werden. Um die Zelle nun zum IR-Gerät zu transportieren, wurde die Kühlung abgeschaltet, die hart gefrorene Zuleitung der Kühlung mit einem Föhn erwärmt, dann abgeschraubt und an ihrer Stelle ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Metallgefäß angeschraubt. Diese Füllung gewährleistete eine weitere Kühlung der Zelle bis zu ihrem Einbau in das IR-Gerät. Im IR-Raum wurden die Plexiglasfenster nach dem Erwärmen entfernt und durch Fenster aus dem gewünschten IR-durchlässigen Material ersetzt. Diese Fenster wurden aus Ringdüsen mit einem kräftigen Stickstoffstrom aus einer Gasheizungsapparatur umspült. Dies reichte aus, um eine Vereisung der Fenster zu verhindern. Jetzt blieb nur

noch übrig, das Metallgefäß mit dem Rest des noch unverbrauchten flüssigen Stickstoffs zu entfernen, die Zelle auf der optischen Bank des IR-Gerätes festzuschrauben und sie an eine zweite Kühlvorrichtung analog der oben beschriebenen anzuschließen. Damit konnte die Kühlung wieder voll aufgenommen werden, ohne daß das NCl_3 in- zwischen aufgetaut war. Der einfachere Weg, NCl_3 flüssig bei Zimmertemperatur einzufüllen und erst anschließend im IR-Gerät mit der Kühlung zu beginnen, ließ sich aus zwei Gründen nicht beschreiten: einmal würde das NCl_3 auf Grund seines hohen Dampfdruckes schon bald in der Zelle verdampft sein und zum anderen wäre keine gleichmäßige Verteilung auf dem Fenster mehr gewährleistet, weil das NCl_3 durch die Schwerkraft am Fenster herabläuft. Bei manchen Fenstermaterialien kommt noch hinzu, daß sie mit dem äußerst aggressiven Stickstofftrichlorid bei Zimmertemperatur reagieren würden (z.B. KBr und CsBr).

4.2.2. Meßbedingungen

Die Messungen am NCl_3 wurden unter verschiedenen Aufnahmebedingungen durchgeführt. Wenn im allgemeinen auch nur der Bereich von 200 bis 700 cm^{-1} interessierte, erfolgten auch Kontrollmessungen, die den Bereich von 35 bis 4000 cm^{-1} umfaßten. Als Meßgeräte wurden hierzu verwendet:

von 35 bis 600 cm^{-1}	Beckman IR 11
von 200 bis 800 cm^{-1}	Beckman IR 12
von 600 bis 4000 cm^{-1}	Beckman IR 7

Um Banden ausschließen zu können, die nicht vom Stickstofftrichlorid stammen, wurden die Fenstermaterialien verändert. Als Fenstermaterial wurde verwendet:

Polyäthylen (0,1 mm stark)	$35 - 700\text{ cm}^{-1}$
NaCl	$600 - 4000\text{ cm}^{-1}$
KBr	$200 - 700\text{ cm}^{-1}$
KCl	$450 - 700\text{ cm}^{-1}$
CsBr/Polyäthylen	$200 - 700\text{ cm}^{-1}$

Um den Vergleich der Spektren von NCl_3 in Lösung und reinem, festem NCl_3 durchführen zu können, wurden die einzelnen Spektren auch noch bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Der Temperaturbereich reichte von ca. -185 bis -30°C . Die Temperaturintervalle betrugen ungefähr 35 bis 40° . Die wesentlichsten der vermessenen Spektren sind in den Abbildungen 16 - 25 zu finden.

4.2.3. Abbildung der wesentlichsten IR-Spektren

(sofern nicht anders erwähnt, beträgt das Alter des verwendeten Stickstofftrichlorids ca. 3 Stunden)

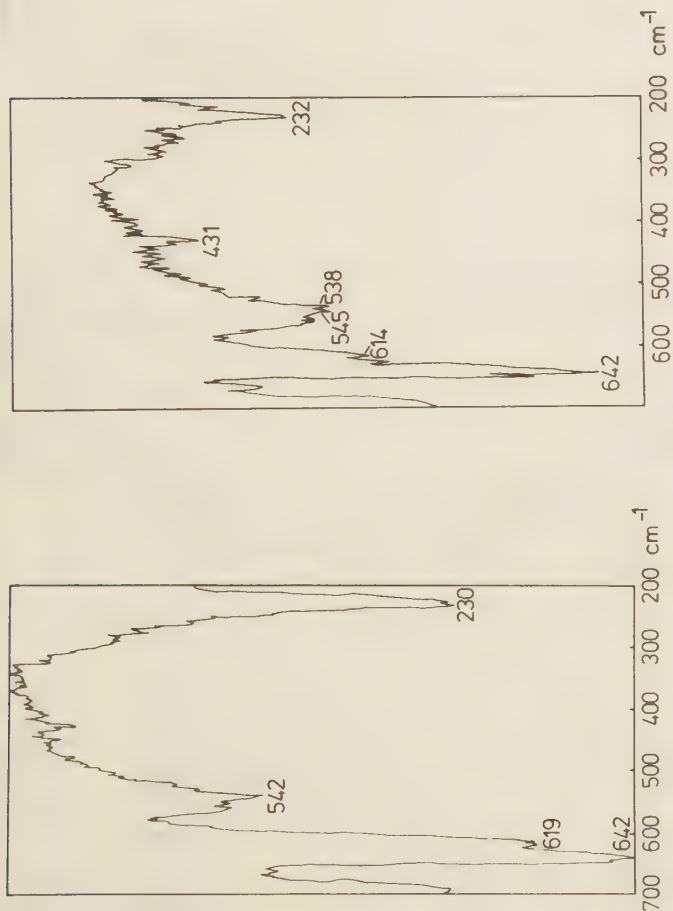


Abb. 16 IR-Spektrum von NCl₃

Fenster: Polyäthylene
Temp.: - 185°C
Alter: 4,5 Stunden

Abb. 17 IR-Spektrum von NCl₃

Fenster: Polyäthylene
Temp.: - 150°C
Alter: 4 Stunden

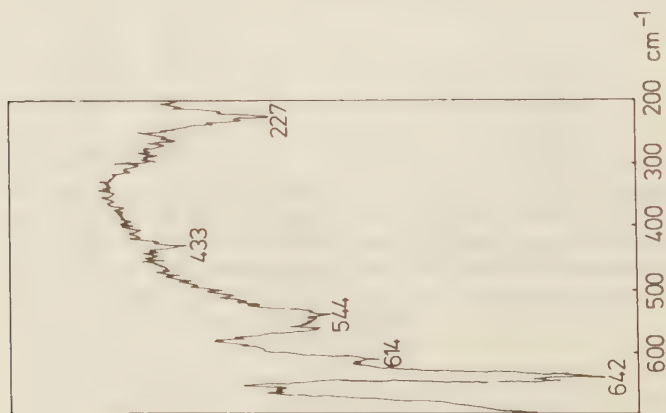


Abb. 18 IR-Spektrum von NCl_3

Fenster: Polyäthylen
Temp.: -120°C

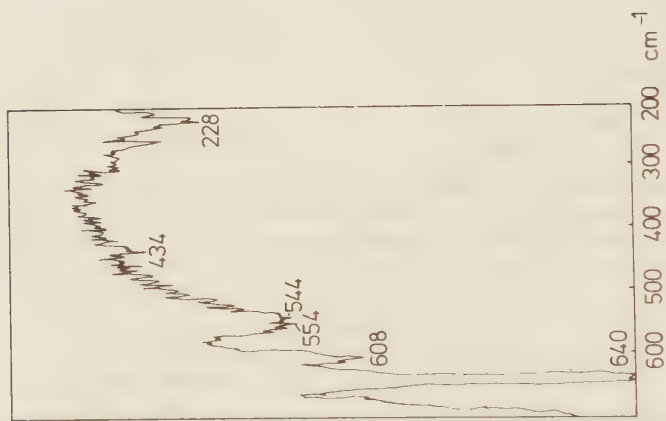


Abb. 19 IR-Spektrum von NCl_3

Fenster: Polyäthylen
Temp.: -80°C

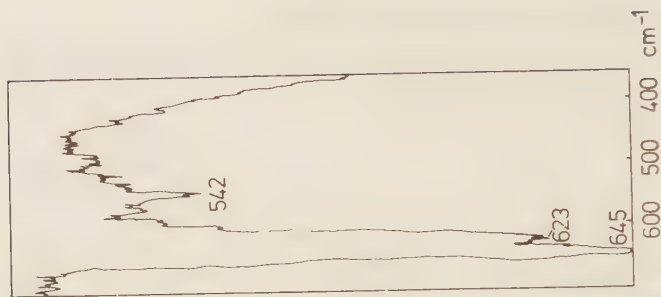


Abb. 20 IR-Spektrum von NCl_3

Fenster: KBr
Temp.: -150°C
Alter: 3 Stunden

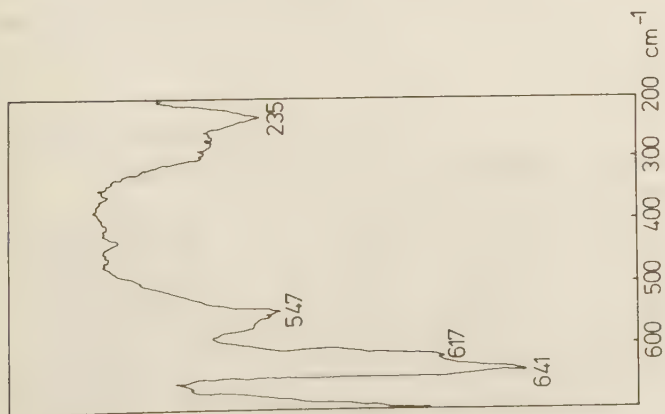


Abb. 21 IR-Spektrum von NCl₃

Fenster: Polyäthylen
Temp.: - 185°C
Alter: 5 Wochen

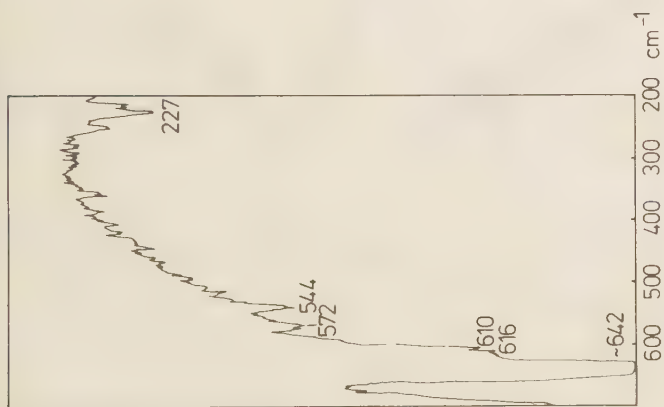


Abb. 22 IR-Spektren von NCl₃

Fenster: CsBr (mit
Außenfenster Polyäthylen)
Temp.: - 135°C

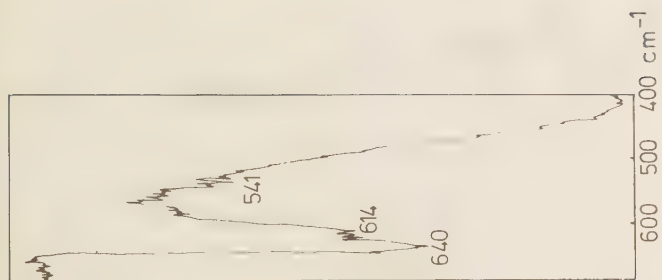


Abb. 23 IR-Spektrum von NCl₃

Fenster: KCl
Temp.: - 150°C

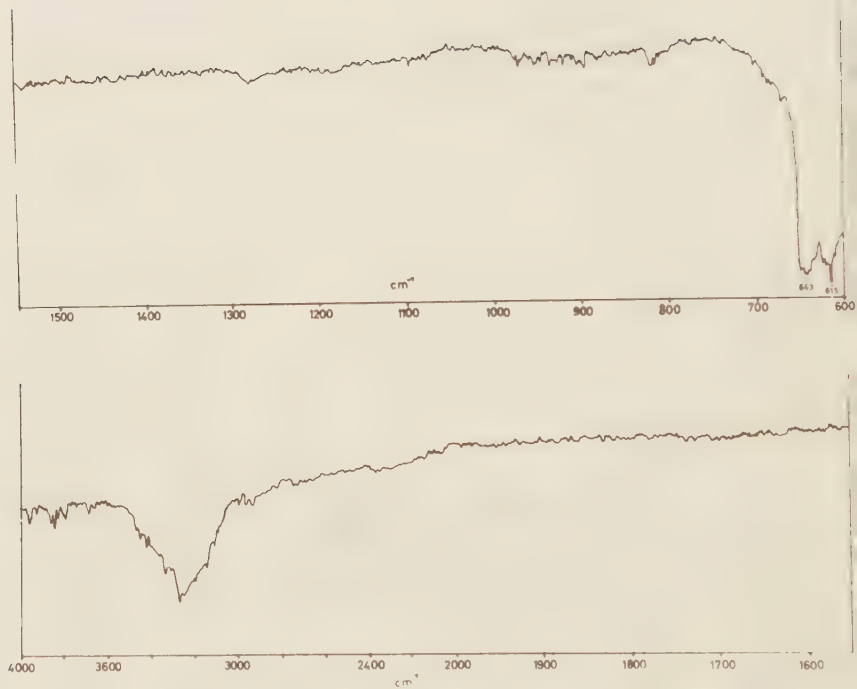


Abb. 24 IR-Spektrum von NCl_3

Fenster: NaCl Temp.: -120°C

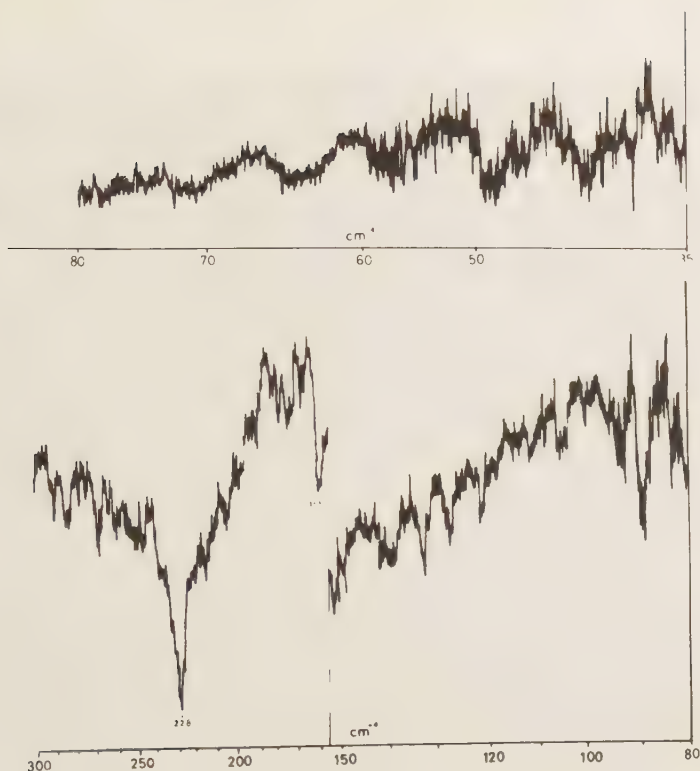


Abb. 25 IR-Spektrum von NCl₃, vermessen am IR 12
Fenster: Polyäthylen, Temperatur: - 125°C

4.3. Diskussion der IR-Spektren

4.3.1 Allgemeine Beschreibung der Spektren

Abbildung 16 zeigt ein typisches IR-Spektrum des festen NCl₃ bei einer Temperatur von - 185°C, aufgenommen mit einem IR 12- Gerät und mit Polyäthylen als Fenstermaterial. Vergleicht man damit die Spektren in Abb. 20 und 23 (Fenstermaterial KBr und KCl), so lassen sich dem Stickstofftrichlorid eindeutig vier Banden zuordnen. Drei dieser Banden liegen je nach Meßtemperatur bei 227-230 cm⁻¹, 538-545 cm⁻¹ und 642-645 cm⁻¹ und die vierte ist als Schulter erkennbar bei 614-620 cm⁻¹. Zwei weitere Banden, die in Abb. 16-19 auftreten, bei ca. 431 cm⁻¹

und 568 cm^{-1} stammen von dem als Fenstermaterial verwendeten Polyäthylen. Stellt man einen Intensitätsvergleich dieser auftretenden Banden an, so ist festzustellen, daß die beiden Banden bei 227 cm^{-1} und 544 cm^{-1} eine mittlere Intensität besitzen, während die Bande bei $644,5\text{ cm}^{-1}$ äußerst stark auftritt und es aus diesem Grunde nur mit Mühe gelang, trotz geringer Schichtdicke ein vollständiges Spektrum des NCl_3 über den Bereich von 200 bis 700 cm^{-1} aufzunehmen. Zusätzliche Banden außer den erwähnten vier sind in dem Bereich von 700 bis 4000 cm^{-1} nicht zu finden, was vollständig den Erwartungen entspricht (Abbildung 24). Hier wurden als Fenstermaterial NaCl -Platten verwendet. Außer den Banden bei 644 cm^{-1} und 615 cm^{-1} tritt nur noch eine breite Bande bei 3168 cm^{-1} auf, die offensichtlich von einem leichten Beschlagen der Fenster mit Wasserdampf herrührt. Bei einer Vermessung des noch fehlenden Bereiches zwischen 35 cm^{-1} und 200 cm^{-1} wurden wieder Polyäthylenfenster verwendet und das Spektrum mit dem IR 11 vermessen (Abb. 25). Während man von 35 bis 150 cm^{-1} keine charakteristischen Banden erkennt – in diesem Bereich werden die Gitterschwingungen erwartet – findet man zwischen 150 cm^{-1} und 200 cm^{-1} eventuell eine weitere Bande, die bei 155 cm^{-1} liegen könnte. Eine eindeutige Aussage über das Vorhandensein dieser Bande ist sehr schwer zu machen, da durch Interferenzen des Polyäthylens, die nur schwer auszuschalten sind, leicht eine Verfälschung eintreten kann. Der Bereich oberhalb 200 cm^{-1} deckt sich innerhalb der Fehlergenauigkeit mit den Spektren des IR 12 – Gerätes. Nachdem nun hiermit eine vollständige Übersicht der Banden des festen NCl_3 von 35 bis 4000 cm^{-1} gegeben wurde, interessierte auch, wie sich die Bandenlage und Intensität beim Übergang zum flüssigen Aggregatzustand oder allgemein bei einer Temperaturänderung verändern würde. Damit wäre ein Überblick über alle drei Aggregatzustände des Stickstofftrichlorids geschaffen, denn die Lösung von NCl_3 in n -Hexan stellt ja einen quasigasförmigen Zustand dar. Die Verschiebung der Banden mit der Änderung der Temperatur und des Aggregatzustandes zeigt Tabelle 11:

Temp.	Banden			
	$\nu_4(\text{E})$	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2 + \nu_4$	ν_3
- 185°C	230	542	619	642
- 150°C	232	538-545	614-620	642
- 120°C	227	544	614	642
- 80°C	228	~ 544	608	640
- 55°C	225	547	608	641
- 30°C	220	547	~ 613	640
- 185°C	235	547	617	641

cm^{-1}

(5 Wochen alt)

Tab. 11 Abhängigkeit der Bandenlage im IR-Spektrum des Stickstofftrichlorids von der Temperatur und vom Alter

Bei Zimmertemperatur liegt der Dampfdruck von NCl_3 schon so hoch, daß ein Vermessen der Banden mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mehr möglich war. Wenn man die Genauigkeit des IR-Gerätes in Betracht zieht, so kann man kaum eine gesetzmäßige Verschiebung der Banden mit der Temperatur erkennen, die Rückschlüsse auf irgendwelche intermolekularen Wechselwirkungen zulassen würde. Im Laufe der Untersuchung am NCl_3 trat eine bemerkenswerte Erscheinung auf, die nicht unerwähnt bleiben sollte. Auf der Suche nach einem geeigneten Fenstermaterial für die IR-Küvette wurden unter anderem auch KBr-Fenster verwendet. Während die Banden des NCl_3 , die über 350 cm^{-1} lagen, auch bei KBr-Platten eindeutig zu erkennen waren und denen des NCl_3 auf Polyäthylen glichen, zeigte sich im Bereich von 200 bis 350 cm^{-1} ein überraschender Effekt. Es verschwand die Bande bei 227 cm^{-1} , die auf Polyäthylenplatten verhältnismäßig stark auftrat und an ihre Stelle traten drei Banden bei 222 cm^{-1} , $244,5\text{ cm}^{-1}$ und 294 cm^{-1} und eine Schulter bei 278 cm^{-1} . Dieser Effekt war voll reproduzierbar. Die Erklärung dieser Erscheinung muß noch Gegenstand einer späteren Untersuchung bleiben; denkbar wäre das Auftreten einer Verbindung, in der eine oder mehrere N-Cl-Bindungen durch N-Br-Bindungen ersetzt sind (mit Br aus dem KBr-Fenster); auch das Kaliumsalz des Dichloramins müßte noch in die Überlegungen mit einbezogen werden, ebenso wie die Bildung von Interhalogenverbindungen zwischen Chlor und Brom. Die hierbei entstehende Verbindung müßte extrem instabil sein, denn bei langsamer Erhöhung der Temperatur von -185°C auf etwa -80°C verschwinden die oben erwähnten Banden immer mehr. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich hier entweder um eine sehr instabile Substanz handelt, die sich schon bei -80°C zersetzt, oder aber um eine sehr flüchtige Verbindung. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so reagiert NCl_3 schließlich mit dem KBr-Preßling unter Zischen und intensiver Braunfärbung. Bei Verwendung von CsBr anstelle von KBr ließ sich kein analoger Effekt beobachten. Um festzustellen, ob NCl_3 unzersetzt haltbar ist und ob es sich nicht schon während der Aufnahme zersetzt, wurden IR-Spektren von NCl_3 bei -185°C aufgenommen, welches einen Tag, eine Woche und fünf Wochen im Kühlschrank bei -25°C aufbewahrt worden war. Die erhaltenen Spektren zeigen jedoch kaum Unterschiede in Lage und Intensität der Banden (Abbildung 21, Tabelle 11)

4.3.2. Diskussion der einzelnen Banden

Wie schon früher erwähnt, wurde von verschiedenen Autoren (2, 2a, 3, 3a, 3b) für das NCl_3 - Molekül in Lösung eine pyramidale Struktur der Symmetrie C_{3v} gefunden. Diese Struktur erfordert theoretisch je zwei Deformations- und Valenzschwingungen, die von Jander et al. sowohl im IR- als auch Ramanspektrum gefunden wurden. Neben diesen vier Schwingungen konnte er auch noch zwei Kombinations-schwingungen finden. Vergleicht man nun diese Spektren mit denen des NCl_3 bei -185°C , so fällt einem sofort die gute Übereinstimmung auf. Aus Tabelle 10 und 11 ersieht man, daß die beiden Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 nur unwesentlich die Lage ihrer Banden verändern, wogegen sich die Deformationsschwingung ν_4 von 258 auf 230 cm^{-1} um 28 Wellenzahlen verschiebt. Die starke Verschiebung gerade dieser Deformationsschwingung ist aber verständlich, denn in einem Festkörper und auch schon in einer Flüssigkeit wirken weitaus stärkere zwischenmolekulare Kräfte als im gasförmigen Zustand, wenn diese auch nicht so stark sind, um Brückenbindungen zwischen N und Cl auszubilden. Diese zwischenmolekularen Kräfte behindern besonders stark die Deformationsschwingungen und verschieben die entsprechenden Banden zu geringerer Energie und kleineren Wellenzahlen. Die zweite Deformationsschwingung ν_2 von der Rasse A_1 ist zu schwach (da symmetrische Schwingungen IR-verboten sind), um im IR-Spektrum aufzutreten; sie läßt sich aber aus der Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_4$ bei 619 cm^{-1} berechnen und sollte theoretisch bei 389 cm^{-1} liegen. Auf die fehlende Grundschiwingung ν_2 läßt sich auch das Fehlen der von Jander gefundenen Kombinationsschwingung $\nu_3 - \nu_4$ zurückführen, denn damit fällt auch die Energieverstärkung der Kombinationsschwingung auf Grund der Fermiresonanz mit der Grundschiwingung fort. Eben diese Fermiresonanz ist es auch, die das Auftreten der Kombinationsschwingung bei 619 cm^{-1} begünstigt. Zusätzlich zu den eben besprochenen Banden tritt beim festen NCl_3 beim Vermessen mit dem IR 11 noch eine weitere (allerdings nicht ganz sichere) Bande bei 155 cm^{-1} auf. Da diese Bande bei Jander et al. nicht zu finden ist, könnte man diese Bande vielleicht mit schwachen Inter-molekularen N-Cl-Wechselkräften erklären, obwohl, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, kaum eine stärkere Annäherung der Atome als auf den van der Waals'schen Abstand eintritt. Eine überschlagsmäßige Kraftkonstantenberechnung für diese Wellenlänge nach dem Zweimassenmodell - N...Cl- und die Anwendung der Badger-Regel ergibt zwar einen Abstand, der dem van der Waals'schen Abstand für N und Cl entspricht, doch erscheint die Anwendung des Zweimassenmodells äußerst fragwürdig.

Aus all diesen Überlegungen und Betrachtungen ergibt sich einwandfrei, daß die Struktur des festen Stickstofftrichlorids im wesentlichen die gleiche ist, wie die des NCl_3 in Lösung, d.h. wir haben es mit weitgehend isolierten NCl_3 -Einheiten zu tun, die in Form einer gleichseitigen trigonalen Pyramide der Symmetrie C_{3v} vorliegen; dies wurde auch durch die später abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

5. Zusammenfassung

Stickstofftrichlorid NCl_3 kristallisiert orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 9,13 \text{ \AA}$, $b = 16,38 \text{ \AA}$ und $c = 7,53 \text{ \AA}$ und den Winkeln $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ enthält 12 Formeleinheiten. Nachdem Pattersonmethoden zu keinem befriedigenden Erfolg geführt hatten, wurde die Kristallstruktur mit Hilfe von direkten Methoden und anschließend daran mit Differenzfouriersynthesen aufgeklärt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis auf einen Zuverlässigkeitsindex von 10,6 % verfeinert. Dazu wurden aus integrierten, mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Weißbergaufnahmen ca. 450 Reflexe ausgewertet. Neben diesen Röntgenaufnahmen wurden noch IR-Messungen am festen und flüssigen, reinen Stickstofftrichlorid durchgeführt (bei Temperaturen von -30°C bis -185°C). Verwendet wurden dabei IR-Spektrometer der Fa. Beckman (IR 7, IR 11, IR 12) und aufgenommen wurde ein Wellenlängenbereich von 35 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Die gemessenen Spektren stehen in vollem Einklang mit den Daten aus der Röntgenstrukturanalyse.

Die Struktur des Stickstofftrichlorids baut sich aus isolierten NCl_3 -Tetraedern auf, zwischen denen keinerlei intermolekulare N-Cl- bzw. Cl-Cl-Kontakte bestehen und die je nach Anordnung zwei verschiedene Elementarzellen bilden können. Diese Elementarzellen unterscheiden sich nur durch die Wahl des Nullpunktes und lassen sich durch Verschieben in Richtung $[001]$ um ungefähr $c/2$ innerhalb der Fehlergenauigkeit, die durch die Meßdaten und den Verfeinerungsgrad der Atomkoordinaten gegeben ist, zur Deckung bringen. Beim Aufbau des Kristallgitters wechseln sich diese beiden Elementarzellen in statistischer Weise nach $[001]$ ab und bauen so in unregelmäßiger Folge Schichten von gleichartigen Elementarzellen auf. Auffällig ist die Ähnlichkeit mit der Struktur des Chloroforms.

Die Handhabung des NCl_3 ist im festen Zustand relativ unproblematisch im Vergleich zum flüssigen oder gasförmigen Zustand. In der Kühltruhe ist es bei -30°C auch über einige Wochen fast unzersetzt haltbar.

6. Tabelle der beobachteten (FO) und der berechneten (FC) Strukturfaktoren

Den unbeobachteten, aber nicht ausgelöschten Reflexen wurde eine Intensität zugeordnet, die 1/3 des kleinsten FO-Wertes betrug. Diese Reflexe werden in der folgenden Tabelle nicht aufgeführt. Der R-Wert allein für diese unbeobachteten Reflexe betrug 17,3 %.

H	K	L	1oFO	1oFC	H	K	L	1oFO	1oFC	H	K	L	1oFO	1oFC
0	6	0	3048	-3312	0	8	1	36	-26	4	12	1	142	139
0	8	0	332	-253	0	9	1	105	-99	4	18	1	40	-36
0	12	0	1161	-1105	0	10	1	85	-83	5	2	1	75	-74
0	16	0	190	-181	0	11	1	169	-180	5	3	1	97	97
0	18	0	304	-336	0	13	1	57	57	5	4	1	58	58
0	20	0	243	170	0	14	1	44	-50	5	6	1	27	13
1	3	0	1020	-892	0	16	1	81	62	5	8	1	127	123
1	7	0	106	47	0	17	1	78	55	5	9	1	110	-106
1	9	0	1131	954	1	2	1	130	-110	5	10	1	60	-50
1	13	0	256	137	1	3	1	207	199	5	12	1	28	-29
1	15	0	1416	-1229	1	4	1	115	110	5	13	1	27	-38
2	0	0	1199	-1320	1	7	1	46	-38	5	14	1	52	-51
2	6	0	349	-335	1	8	1	146	143	5	15	1	47	48
2	8	0	454	344	1	9	1	193	-193	6	2	1	41	29
2	12	0	999	818	1	10	1	67	-56	6	3	1	64	-67
2	18	0	802	-740	1	14	1	45	-30	6	4	1	57	-60
3	3	0	3333	-3587	1	15	1	106	99	6	7	1	64	67
3	9	0	1740	1846	1	17	1	20	21	6	8	1	25	6
3	13	0	273	-229	2	1	1	44	-35	6	10	1	52	52
3	15	0	583	-447	2	2	1	39	47	6	11	1	86	102
3	19	0	207	229	2	3	1	139	-137	6	13	1	41	-34
4	0	0	335	-353	2	4	1	97	-94	6	14	1	31	27
4	6	0	1456	1232	2	5	1	104	-101	6	16	1	33	-39
4	8	0	324	-255	2	6	1	146	146	6	17	1	31	-28
4	12	0	1514	-1334	2	7	1	110	121	7	3	1	82	-85
4	18	0	1013	1115	2	9	1	87	92	7	4	1	45	-44
5	3	0	842	587	2	11	1	146	141	7	8	1	61	-58
5	15	0	558	-482	2	12	1	135	-125	7	9	1	115	121
5	17	0	155	114	3	2	1	133	113	7	10	1	27	29
6	0	0	2568	-2597	3	3	1	90	-93	7	12	1	36	30
6	6	0	1593	1575	3	4	1	79	-80	7	15	1	72	-82
6	12	0	789	-667	3	5	1	46	30	8	4	1	34	41
6	16	0	149	156	3	6	1	28	-21	8	6	1	51	-45
7	3	0	1177	975	3	7	1	32	-37	8	11	1	81	-90
7	9	0	1143	-1054	3	8	1	165	-161	8	13	1	30	34
7	15	0	1109	1101	3	9	1	49	43	9	3	1	28	33
8	0	0	1132	1105	3	10	1	67	58	9	4	1	28	25
8	6	0	688	-530	3	11	1	45	-38	9	10	1	18	-21
9	3	0	1253	1071	3	13	1	95	88	9	12	1	26	-36
9	9	0	792	-664	4	1	1	43	32	9	13	1	35	-37
10	0	0	462	564	4	2	1	30	-37	10	6	1	46	60
10	6	0	747	-823	4	3	1	118	100	10	7	1	28	33
11	3	0	615	-697	4	4	1	48	46	10	9	1	20	22
0	3	1	141	158	4	5	1	45	54	10	11	1	17	29
0	4	1	161	160	4	6	1	135	-137	0	1	2	341	477
0	5	1	142	141	4	7	1	82	-90	0	2	2	1354	1450
0	6	1	35	-50	4	9	1	89	-83	0	3	2	686	-723
0	7	1	142	-134	4	11	1	100	-92	0	4	2	1473	-1537

H	K	L	1oFO	1oFC	H	K	L	1oFO	1oFC	h	k	L	o:FC	1o: C
o	5	2	500	496	3	7	2	1147	1120	6	17	2	196	221
o	6	2	505	-503	3	8	2	158	-141	7	0	2	540	54
o	7	2	312	-241	3	9	2	405	406	7	1	2	1025	999
o	8	2	852	-883	3	10	2	350	-340	7	3	2	535	479
o	9	2	522	537	3	11	2	774	755	7	4	2	407	-510
o	10	2	877	924	3	12	2	452	-292	7	5	2	778	756
o	11	2	202	219	3	13	2	698	-702	7	6	2	430	-405
o	12	2	535	518	3	14	2	275	-229	7	7	2	350	-661
o	13	2	215	-268	3	15	2	312	-347	7	8	2	154	-93
o	14	2	751	796	3	16	2	255	230	7	9	2	355	-315
o	15	2	381	-364	3	17	2	480	-550	7	11	2	456	-509
o	16	2	605	-719	3	18	2	264	325	7	12	2	192	247
o	17	2	348	-317	3	19	2	414	401	7	13	2	414	492
o	18	2	205	-264	4	0	2	853	-818	7	14	2	166	-161
o	19	2	252	256	4	1	2	504	427	7	15	2	133	154
o	20	2	326	-464	4	2	2	1248	-1207	8	1	2	248	207
1	0	2	1064	-1100	4	3	2	629	584	8	5	2	238	207
1	1	2	1562	-1623	4	4	2	1091	1012	8	7	2	142	-115
1	2	2	917	-1013	4	5	2	432	385	8	12	2	136	141
1	3	2	691	-706	4	6	2	581	546	8	13	2	55	-110
1	4	2	675	659	4	7	2	417	-310	8	14	2	155	230
1	5	2	890	-864	4	8	2	977	862	9	0	2	114	136
1	6	2	511	560	4	9	2	367	-346	9	1	2	244	293
1	7	2	741	688	4	10	2	739	-707	9	2	2	302	-257
1	8	2	202	171	4	11	2	186	184	9	3	2	146	126
1	9	2	409	337	4	12	2	175	-179	9	4	2	159	161
1	10	2	209	233	4	14	2	279	-310	9	5	2	254	353
1	11	2	439	421	4	15	2	151	184	9	6	2	174	-195
1	12	2	194	-214	4	16	2	261	295	9	7	2	392	-427
1	13	2	408	-440	4	17	2	273	-262	9	9	2	88	-143
1	14	2	209	261	5	0	2	448	-354	9	10	2	80	144
1	16	2	159	-153	5	1	2	449	-335	9	11	2	205	-258
1	17	2	117	-124	5	2	2	638	-554	9	12	2	124	165
1	19	2	223	239	5	3	2	197	-127	10	0	2	300	307
1	20	2	254	-330	5	4	2	458	366	10	1	2	161	-177
2	0	2	761	691	5	6	2	171	150	10	2	2	635	651
2	1	2	561	-530	5	8	2	165	119	10	3	2	256	-303
2	2	2	793	803	5	10	2	163	197	10	4	2	480	-595
2	3	2	535	-442	5	14	2	133	199	10	5	2	144	-160
2	4	2	600	-594	5	16	2	152	-155	10	6	2	273	-303
2	5	2	527	-480	5	17	2	110	137	10	7	2	146	129
2	6	2	407	-354	6	0	2	236	-186	10	8	2	394	-21
2	7	2	434	349	6	1	2	327	-245	10	9	2	168	234
2	8	2	562	-496	6	2	2	669	-612	11	1	2	101	-178
2	9	2	247	191	6	3	2	409	351	11	2	2	147	175
2	10	2	450	394	6	4	1	796	729	0	5	3	328	299
2	11	2	187	-212	6	5	2	306	-265	0	6	3	644	667
2	16	2	126	-84	6	6	2	267	242	0	7	3	300	-275
2	17	2	304	314	6	7	2	197	124	0	10	3	191	-171
2	19	2	172	-155	6	8	2	503	478	0	11	3	160	-132
3	0	2	302	-321	6	9	2	304	-325	0	12	3	468	-396
3	1	2	1024	-975	6	10	2	618	-589	0	14	3	181	-164
3	2	2	813	731	6	12	2	307	-315	0	18	3	158	164
3	3	2	518	-477	6	13	2	130	184	1	1	3	119	-117
3	4	2	482	-405	6	14	2	436	-491	1	2	3	104	115
3	5	2	1122	-1107	6	15	2	213	241	1	3	3	212	-222
3	6	2	473	457	6	16	2	368	505	1	6	3	258	-272

H	K	L	1oFO	1oFC	H	K	L	1oFO	1oFC	H	K	L	1oFO	1oFC
1	8	3	152	177	0	13	4	378	-358	7	9	4	514	-488
1	9	3	444	455	0	18	4	493	-520	7	10	4	283	270
1	10	3	257	-236	0	19	4	180	229	7	12	4	207	236
1	11	3	142	133	1	1	4	148	105	7	14	4	140	151
1	13	3	140	112	1	3	4	661	-850	8	1	4	97	-41
1	16	3	102	96	1	4	4	273	316	8	3	4	250	-209
1	18	3	70	-93	1	9	4	461	428	8	12	4	140	163
1	19	3	71	-117	1	10	4	282	-279	9	0	4	268	248
2	3	3	79	73	1	12	4	271	-272	9	2	4	263	270
2	4	3	131	108	1	18	4	256	267	9	4	4	101	-180
2	5	3	186	167	2	0	4	657	680	9	6	4	251	-237
2	6	3	402	-444	2	3	4	281	245	9	8	4	142	-105
2	7	3	311	307	2	6	4	494	-456	9	9	4	215	-258
2	12	3	206	152	2	7	4	132	131	9	10	4	97	136
3	3	3	331	297	2	15	4	171	156	10	0	4	525	569
3	4	3	72	67	2	17	4	178	-177	10	1	4	174	-205
3	5	3	221	187	3	0	4	620	-629	10	7	4	234	204
3	6	3	117	107	3	2	4	624	-650					
3	9	3	634	-641	3	3	4	622	-606					
3	10	3	188	161	3	4	4	439	436					
3	15	3	312	288	3	6	4	572	579					
4	1	3	135	124	3	8	4	378	331					
4	2	2	100	-97	3	9	4	699	631					
4	3	3	84	-90	3	10	4	364	-305					
4	4	3	103	-136	3	15	4	577	-544					
4	6	3	292	296	3	16	4	239	244					
4	7	3	320	-334	3	17	4	82	74					
4	10	3	116	110	4	0	4	1037	-975					
5	1	3	137	-112	4	1	4	319	299					
5	3	3	175	-182	4	4	4	118	-51					
5	4	3	107	-44	4	5	4	297	269					
5	8	3	143	173	4	6	4	867	746					
5	9	3	355	411	4	7	4	348	-275					
5	10	3	113	-95	4	9	4	230	-225					
5	11	3	85	88	4	11	4	119	-155					
6	5	3	165	-152	4	12	4	345	-307					
6	6	3	346	-372	4	13	4	219	199					
6	7	3	171	208	4	15	4	208	220					
6	8	3	115	-105	4	17	4	178	207					
6	10	3	112	100	5	0	4	251	227					
6	12	3	164	246	5	1	4	121	104					
7	9	3	188	-190	5	3	4	315	-224					
7	10	3	139	165	5	15	4	101	97					
7	13	3	121	-118	6	0	4	408	-358					
8	6	3	186	251	6	1	4	394	350					
8	12	3	109	-156	6	3	4	516	437					
9	1	3	101	-38	6	5	4	313	287					
9	9	3	220	255	6	6	4	451	403					
9	10	3	89	-137	6	7	4	352	-307					
10	7	3	97	140	6	9	4	138	-151					
0	1	4	590	-590	6	11	4	208	-221					
0	3	4	696	-758	6	12	4	486	-474					
0	5	4	373	-448	6	13	4	229	240					
0	6	4	575	-672	7	2	4	168	163					
0	7	4	456	501	7	3	4	843	744					
0	11	4	316	312	7	4	4	347	-300					
0	12	4	659	712	7	8	4	199	-199					

7. Literaturverzeichnis

- (1) J.Goubeau, Angewandte Chemie 78, 565 (1966)
- (2) L.Bayersdorfer, U.Engelhardt, K.Höhne, J.Fischer, J.Jander, Z.Naturforschung 23b, 1602 (1968)
- (2a) L.Bayersdorfer, U.Engelhardt, J.Fischer, K.Höhne, J.Jander, Z.anorg.allg.Chem. 366, 169 (1969)
- (3) P.J.Hendra u. J.R.Mackenzie, Chem.Comm. 1968, 780
- (3a) M.Delhaye, N.Durrieu-Mercier u. M.Migeon C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 267 B, 135 (1968)
- (3b) J.C.Carter, R.F.Bratton u. J.F.Jackovitz J.Chem.Phys. 49, 375 (1968)
- (4) H.B.Bürgi, D.Stedman u. L.S. Bartell J.Mol.Structure 10, 3138 (1971)
- (5) G.E.Moore, R.M.Badger, J.Amer.Chem.Soc. 74, 6076 (1952)
- (6) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Auflage, Band "Chlor" (System Nr.6) von 1968
- (7) W.A.Noyes, Inorg.Syntheses 1, 65 (1935)
- (8) J.Schöner, Diplomarbeit FU Berlin 1969
- (9) W.Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S.210
- (10) International Tables for X-Ray Cristallography Bd. III S.166, Birmingham 1962
- (11) W.L.Bond, International Tables for X-Ray Cristallography Bd. II, S.291, Birmingham 1962
- (12) W.H.Bragg, Philos.Trans.Roy. Soc.London Ser. A. 215, 253 (1915)
- (13) A.L.Patterson, Physic Rev. 46, 372 (1934)
- (14) A.L.Patterson, Z.Kristallogr., Mineralog., Petrogr. Abt. A 90, 517 (1935)
- (15) X-Ray 63, Program System for X-Ray Cristallography The Depts. of Chemistry at the University of Washington, Seattle, and the University of Maryland, 1965
- (16) X-Ray 67, Program System for X-Ray Cristallography Comp. Science Center, University of Maryland, 1967
- (17) S.R.Hall, Symmetry Considerations in the Applications of Structureinvariants, Mineral Sciences Division, Department of Energy, Ottawa
- (18) J.Karle, H.Hauptman, Acta:Cryst. 14, 217 (1961)
- (19) International Tables for X-Ray Cristallography Bd. II, S.295, Birmingham 1962
- (20) D.P.Stevenson, V.Schomaker, J.Amer.Chem.Soc. 62, 1913 (1940)
- (21) H.A.Skinner, L.E.Sutton, Trans.Faraday Soc. 40, 164 (1944)
- (22) G.E.Moore, R.M.Badger, J.Amer.Chem.Soc. 74, 6076 (1952)
- (23) D.J.Millen, Private Communication

- (24) L.V.Vilkov, I.I.Nazarenkov, Z.strukturnoj Chim. (J.Struktur-chem. [Ud SSR]) 8, 346 (1967)
- (25) K.Ramaswamy, N.Mohan, Z.Naturforsch. 25b, 169 (1970)
- (26) J.Haase, H.Oberhammer, W.Zeil, O.Glemser, R.Mews
Z.Naturforsch. 25 A, 154 (1970)
- (27) W.H.Hocking, M.C.L.Gerry, J.chem.Soc.(London)
Sect.D S.448 (1970)
- (28) H.Oberhammer, Z.Naturforsch. 26a, 280 (1971)
- (29) H.H.Eysel, J.molecular Struct. 5, 275 (1970)
- (30) W.Zeil, H.Oberhammer, Privatmitteilung an H.H.Eysel
- (31) L.Clayton, Q.Williams, T.L. Weatherly, J.chem.Physics
30, 1328 (1959)
- (32) D.J.Millen, K.M.Sinnot, J.chem.Soc.(London) 1958, S.350
- (33) D.J.Millen, J.Pannel, J.chem.Soc.(London) 1961, S.1322
- (34) J.A.A.Ketelaar, K.J.Palmer, J.Amer.chem.Soc.
59, 2629 (1937)
- (35) J.D.Rogers, J.Pientenpol, D.Williams, Physic.Rev.
83, 431 (1951)
- (36) J.Strähle, H.Bärnighausen, Z.anorg.allg.Chem. 357, 325 (1968)
- (37) U.Müller, Acta Cryst. B 27, 1997 (1971)
- (38) K.Höhne, J.Jander, K.Knuth, D.Schlegel, Z.anorg.allg.Chem.
386, 316 (1971)
- (39) M.A.Ring, J.D.H.Donnay, W.S.Koski, Inorg.Chem.
1, 109 (1962)
- (40) M.A.Rollier, A.Riva, Gazz.Chim.Ital. 77, 361
- (41) T.Kawaguchi, K.Takashina, T.Tanaka, T.Watanabe
Acta Cryst. B 28, 967 (1972)
- (42) R.Fourme, M.Renaud, Comp.rend. 263, 69 (1966)
- (43) Y.Iwata, M.Oyama, T.Kawaguchi, T.Watanabe
(wird zur Veröffentlichung vorbereitet)
- (44) E.Allenstein, Z.anorg.allg.Chem. 308, 3 (1961)
- (45) H.Krebs, Grundzüge der anorg. Kristallchemie, S.147
F.Enke-Verlag Stuttgart (1968)
- (46) H.Hartl, H.Bärnighausen, J. Jander, Z.anorg.allg.Chem.
357, 225 (1968)
- (47) H.Brækken, Kgl.Norske Videnskab, Selskab Vorh.
5, No. 52, S.202
- (48) S.C.Nyburg, G.A.Ozin, J.T.Szymanski, Acta Cryst.
B 27, 2298 (1971)
- (49) I.Lindquist, A.Niggli, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 345 (1956)
- (50) D.W.Cushen, R.Hulme, J.Chem.Soc.(London) 1962, 2218
- (51) L.Bayersdorfer, R.Minkwitz, J.Jander, Z.anorg.allg.Chem.
392 (2), 137 (1972)

L e b e n s l a u f

Am 3. Dezember 1944 wurde ich, Jürgen Schöner, als Sohn des Gesundheitsaufsehers Georg Schöner und seiner Ehefrau Ilse, geborene Strycks, in Hamburg geboren.

Von September 1951 bis Dezember 1952 besuchte ich die Volksschule in Auerbach/Opf. und anschließend jene in Eschenbach/Opf. bis zum Sommer 1955. Nach sechs Jahren Realschule in Eschenbach und drei weiteren Schuljahren an der Oberrealschule in Bayreuth legte ich dort 1964 meine Reifeprüfung ab.

Im November 1964 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie auf, wo ich auch im Juli 1966 die Diplomvorprüfung ablegte. Nach einem einsemestrigen Studium an der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg kehrte ich anschließend wieder an die Freie Universität Berlin zurück und bestand dort im Dezember 1968 die Diplomhauptprüfung. Danach fertigte ich meine Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Jander im Institut für Anorganische Chemie der F.U. an. Seit Juli 1969 arbeite ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Jander und Herrn Prof. Dr. H. Hartl an der vorliegenden Dissertation.

Seit Juli 1969 bin ich als wissenschaftlicher Assistent im Fortgeschrittenen-Praktikum für Vollchemiker und im qualitativen/quantitativen Praktikum für Lehramtskandidaten im Institut für Anorganische Chemie tätig.

